

## 1. Anexos

### 1.1 *Micro-reactores*

La utilización de los reactores de lecho fijo, en reacciones sólido-gas catalíticas es el planteamiento más tradicional en la tecnología de reactores para desarrollar reacciones en fase gas a escala industrial. Un lecho fijo contiene un empaquetamiento denso del catalizador, a través del cual los reactivos difunden para tener lugar la reacción química correspondiente. Sin embargo, este tipo de reactores presentan una serie de desventajas y si comparamos cuantitativamente con un sistema micro-reactor (con similares parámetros de operación), se tiene que [iError! No se encuentra el origen de la referencia.]:

-La pérdida de carga que tiene lugar en un reactor de lecho fijo es aproximadamente 2,5 veces mayor que la tiene lugar en un micro-reactor, lo que supone un gran ahorro energético.

-La elevada relación área superficial/volumen de los micro-reactores hace plausible la existencia de una transferencia de calor muy eficaz entre el fluido y el reactor, de tal manera que se hace posible evitar aumentos súbitos de temperatura o explosiones con origen térmico.

La construcción tan compacta de los micro-reactores hace posible alcanzar una elevada superficie específica de  $20.000 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$  (en un reactor convencional es de unos  $100 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ ). Los estudios de modelado indican que en comparación con otros tipos de reactores, el gas de entrada alcanza la temperatura del micro-reactor en una distancia relativamente mínima de 4 a 8 micras.

En reacciones exotérmicas catalizadas heterogéneamente, la disipación de calor es un problema de alta relevancia, por la formación de puntos calientes que disminuyen la selectividad al producto deseado. Por este motivo, lo ideal sería trabajar con un reactor que opere en condiciones isotermas y con un tiempo de residencia pequeño. El coeficiente de transferencia de calor en un micro-reactor puede llegar a ser de hasta 20 veces superior al de un intercambiador de calor convencional.

Otro aspecto importante en el diseño de los micro-reactores, es que los parámetros, flujo, temperatura, composición, presión en la alimentación de cada canal, deben ser idénticos; siendo de vital importancia en reacciones exotérmicas, en las que el tiempo de contacto es un factor crítico, ya que un volumen muerto puede favorecer la existencia de reacciones secundarias no deseadas y que afectan al funcionamiento. [iError! No se encuentra el origen de la referencia.]

Los reactores convencionales presentan limitaciones operacionales como son la sensibilidad en las variables de alimentación, o los regímenes de

operación, llevando a la formación de explosiones como consecuencia de la existencia de reacciones radicalarias en fase gas. Por el contrario, en los micro-reactores los límites de operación en régimen estacionario se pueden modificar notablemente e incrementar la presión y la temperatura límite de trabajo. Podemos llevar a cabo reacciones seguras, dentro de un régimen explosivo, pues el control térmico se ve notablemente mejorado.

En los micro-reactores hablamos de micro-flujos y junto con la elevada transferencia de calor (alta relación área/volumen), hacen que los sistemas de reacción para reactivos de elevado potencial tóxico o inflamables sean los más convenientes. Al mismo tiempo, que existe una reducción notable del tiempo de reacción cuando se trabaja con micro-flujos [*Error! No se encuentra el origen de la referencia.-Error! No se encuentra el origen de la referencia.*].

Aunque no podemos pasar por alto, que la mayor ventaja de este tipo de reactores sea la facilidad de escalado, ya que variando el número de micro-reactores, en lugar de implementar un cambio en las dimensiones del reactor, hace que las condiciones óptimas de trabajo desarrolladas en un laboratorio sean idénticas a las del proceso de producción a nivel de macro-escala, reduciendo los costes de inversión.

La miniaturización nos permite un mayor análisis pre-eliminar de parámetros como el tipo de catalizador; siendo muy importante el proceso de depositar el catalizador en la superficie del micro-reactor, etapa crucial y de la que dependerá el comportamiento del reactor.

Aunque no podemos pasar por alto, algunas desventajas de estos sistemas, como son que, la tecnología de micro-reactores nos lleva a usar unos flujos de caudal pequeños y que deben estar bien direccionados en el interior de los microcanales, debiéndose distribuir de forma uniforme por todos ellos (lo que en ocasiones es difícil); así como la complejidad asociada a la miniaturización, en el sentido de que la manipulación requiere de una gran habilidad y precisión.

Pero debemos concluir, que la tecnología de micro-reactores, es una herramienta muy necesaria para la intensificación de los procesos, llevando asociado un alta optimización energética y material de los mismos.

## 1.2 Oxidación catalítica de los COV

Los compuestos orgánicos volátiles son contaminantes comunes encontrados en casi todo el aire que nos rodea; en el interior de edificios, los productos que contienen COV's liberan emisiones cuando se usan o almacenan, por ejemplo, productos de limpieza, pintura, materiales para gráficas y artesanías, pegamentos o soluciones fotográficas

**Figura 1).** Estos contaminantes están relacionados con el “síndrome del edificio enfermo” (sick building syndrome\_SBS) donde los ocupantes de éstos, presentan quejas en lo referente a su salud en una proporción mayor a lo que sería razonable esperar ( $>20\%$ ) y su origen es difícil de identificar [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

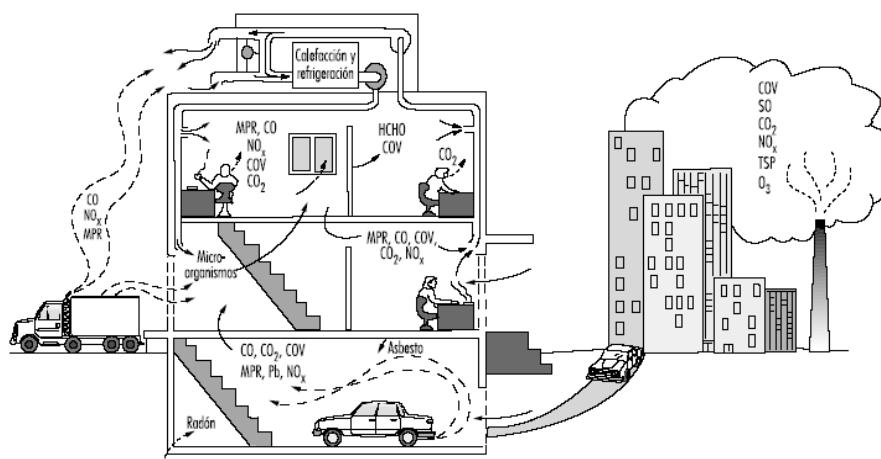


Figura 1: Calidad del aire<sup>1</sup>

Según una reciente publicación [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] donde se recopilan diferentes concentraciones de COV's en el aire durante los últimos años para supermercados, escuelas, viviendas y oficinas, se encuentran datos de entre  $0.1 \text{ ug/m}^3$  y  $1.400.100 \text{ ug/m}^3$ . El aumento de la preocupación pública por los efectos perjudiciales de las emisiones de COV's, ha llevado a la creación de regulaciones gubernamentales y el Consejo de la Unión Europea aprobó el 11 de marzo de 1999 la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones, que fue transpuesta al Derecho español mediante el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero. En la siguiente Tabla 1 encontramos un ejemplo para las concentraciones de hexano.

<sup>1</sup> CO= monóxido de carbono; CO<sub>2</sub> = dióxido de carbono; HCHO= formaldehído; NO<sub>x</sub> = óxidos de nitrógeno; Pb=plomo; MPR=materia particulada respirable; COV=compuesto orgánico volátil

Tabla 1: Criterios de calidad del aire para hidrocarburos

<b>Criterios de calidad del aire para hidrocarburos (hexano)</b>	
Situación admisible	280 mg / m <sup>3</sup> concentración media en 30 min.
	140 mg/m <sup>3</sup> concentración media en 24h.
Situación de atmósfera contaminada	Superar la concentración media de 24h durante 15 días/año
Situación de emergencia	Triplicar el valor medio de 24 h (420 mg/m <sup>3</sup> )

### 1.3 Reactivos químicos usados en la síntesis de cristales de zeolita MFI.

Tabla 2: Reactivos químicos usados en la síntesis de zeolitas MFI

Reactivos químicos destinados a la síntesis de materiales microporosos		Medidas de seguridad		Pictograma de seguridad
		Riesgo	Protección	
Fuente de Si	Aerosil 300, SiO <sub>2</sub> Degussa; 100%; 300±20 m <sup>2</sup> /g  Ludox-AS_40 dispersión de silice coloidal; 40% suspensión en agua.  TEOS_ Sigma Aldrich Hidróxido de tetrametilamonio 25% agua_C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> NO	Generación de aerosoles sólidos de elevada toxicidad por inhalación.	Mascarilla autofiltrante con filtro mecánico de protección FFP3.  Guantes de látex, gafas de seguridad y extracción localizada.	 
Fuente de M	M = Al -Aluminato de sodio, Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Carlo Erba Reagenti,; 99%	Materiales altamente corrosivos.	Guante de látex, gafas de seguridad y trabajo en campana extractora.	
Fuente estabilizadora	Cloruro de potasio, KCl; 99%	Materiales altamente corrosivos.	Guantes de látex, gafas de seguridad y extracción localizada.	
Agente director de la estructura	Hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH Aldrich; 1M en H <sub>2</sub> O	Materiales orgánicos de fácil acumulación en el tejido adiposo y efectos desconocidos.	Guante de látex o butilo, gafas de seguridad y trabajo en campana extractora.	 
Disolvente	Agua destilada de conductividad media 1, 2µS.	----	Guantes de látex.	

El origen, el tipo y las especificaciones del reactivo a usar en una síntesis son variables a controlar muy importantes para mantener la reproducibilidad, debido a que:

- Un mismo reactivo químico perteneciente a diferentes marcas comerciales puede contener determinadas sustancias contaminantes que actúen de inhibidores o potenciadores de los procesos de cristalización que tienen lugar durante la síntesis.
- El aporte de un elemento al seno de la disolución de crecimiento de los materiales microporosos se puede realizar usando diferentes tipos de precursores. Por ejemplo, el aporte de Si, se puede realizar a través de una fuente tipo polimérica (Aerosil 300), dimétrica (Ludox AS-400), y monomérica (Tetraetilortosicilato, TEOS), y así según el grado de polimerización las reacciones de cristalización transcurrirán a una velocidad u otra [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

#### 1.4 Síntesis hidrotermal asistida por Microondas.

Las microondas se sitúan entre la radiofrecuencia y la luz infrarroja, compartiendo las propiedades de ambas radiaciones. La frecuencia más usada para el calentamiento por microondas es la de 2.45 GHz, la razón es por ser cerca de esta frecuencia, donde la absorción de energía de microondas por el agua es máxima. El uso de la energía microondas es favorable porque el agua presente en las muestras es muy receptiva a la frecuencia de las radiaciones microondas.

El calentamiento mediante radiación electromagnética por microondas ha sido ampliamente utilizado, en los primeros años de los 90 comenzaron las primeras síntesis de zeolita (Xu.X y cols.2001). El primer artículo se publicó en 1990 (Chu.P y cols.,1990) donde se informaba sobre la síntesis de zeolita-A y ZSM-5. En la siguiente

Figura 2 se observa el avance en el número de publicaciones respecto a la síntesis asistida por microondas hasta el 2008[**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

*Y. Li, W. Yang / Journal of Membrane Science 316 (2008) 3–17*

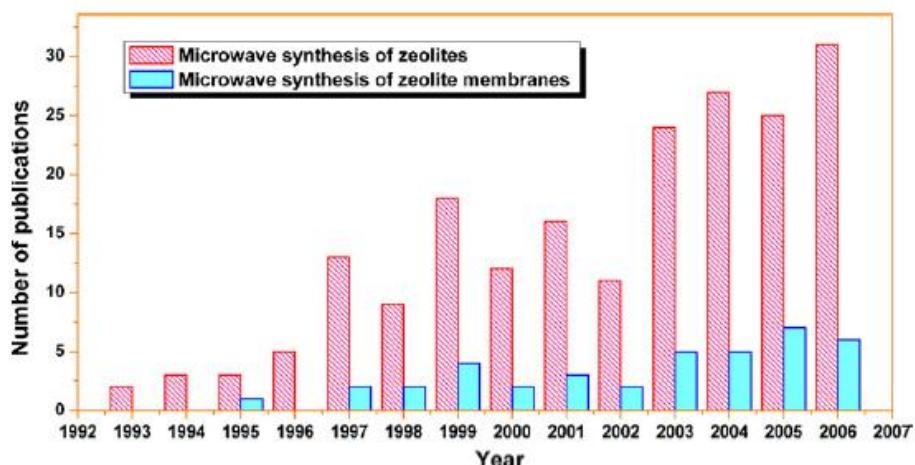
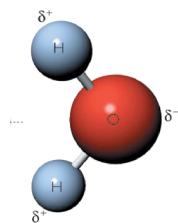


Figura 2: Publicaciones en referencia a la síntesis asistida por microondas

Las microondas tienen un efecto selectivo sobre los materiales que son dipolares, y por lo tanto al colocarlos dentro de un campo electromagnético, las microondas se tropezarán con las cargas eléctricas de la sustancia expuesta, y debido a la ley de atracción y repulsión, las de mismo signo se repelerán, mientras que las de diferente signo se atraerán, dando lugar a un movimiento oscilatorio entre las moléculas, que a su vez crea una fricción entre ellas y en consecuencia un calentamiento.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Una molécula de agua tiene configuración de dipolo, el átomo de oxígeno forma el núcleo central y está cargada positivamente y los átomos de hidrógeno forman la capa orbital y poseen carga negativa.



**Figura 3: Molécula de agua**

Un calentamiento convencional ( por inducción, convección, o radiación), tiene la fuente de calor en el exterior y la superficie de los materiales se va calentando transfiriendo ese calor al interior. Comparando con esto, el calentamiento dieléctrico del microondas permite las siguientes ventajas en la síntesis química [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]:

- Obtenemos velocidades de calentamiento mucho más altas que de forma convencional y por tanto, reducimos los tiempos de síntesis.
- La energía del horno microondas se introduce en la reacción de forma remota, no existiendo contacto entre la fuente de energía y los productos químicos que reaccionan.
- Reducción en la cantidad de impurezas formadas.
- Posibilidad de utilizar un intervalo más amplio de composiciones para el gel precursor de la síntesis.
- Reducción en el tamaño de los cristales formados y la obtención de una distribución de los tamaños más estrecha.

### 1.5 Técnicas de caracterización Síntesis hidrotermal.

#### a) Observación en el microscopio óptico.

Con el fin de averiguar rápidamente la existencia de cristales tras la síntesis, se depositaron de forma vertical en el fondo del autoclave unas pequeñas láminas de acero. Si el experimento resultaba positivo, los cristales quedaban pegados a la placa. Estas láminas eran visionadas en el microscopio óptico determinando la posible existencia de cristales.

Si el resultado era positivo, el siguiente paso consistía en realizar una prueba de Difracción de Rayos X (XRD). De este modo se verificaba la existencia de cristales de zeolita.

En el caso en el que en la placa no aparecieran cristales, ya no se realizaba la prueba de difracción, asumiendo el resultado como negativo.

#### b) Difracción de rayos X (XRD).

Los difractogramas obtenidos se comparan con el de un patrón, de modo que si los picos existentes coinciden con los del patrón se asegura que la muestra es cristalina.

Es posible que aparezcan cristales durante la observación con el microscopio, y, sin embargo, los difractogramas resulten negativos. Es debido a la presencia de gran cantidad de material amorfo, que en las placas no es muy divisible.

c) Servicio de Microscopía electrónica (SEM).

Este tipo de caracterización se empleó para poder ver la forma de los cristales, así como su distribución y tamaño.

