



Departamento de Ingeniería Química  
Universidad de Castilla La Mancha

# Laboratorio de Tecnología Química y Polimerización

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA

Facultad de Químicas. Campus Universitario s/n.

13005 Ciudad Real. Spain.

Phone: 34-926-295437

Fax: 34-926-295318

E-mail: [Juan.RRomero@uclm.es](mailto:Juan.RRomero@uclm.es)

TECNOLOGÍA QUÍMICA Y POLIMERIZACIÓN



The Department of Chemical Engineering at UCLM was established in 1990 with four permanent professors. After fourteen years, the staff is constituted by more than forty people working and teaching in different aspects of the Chemical Engineering Science.

The Department of Chemical Engineering at UCLM has currently different research interests based on the development of solid catalysts, design of chemical processes, theoretical study of the mass transfer, management of waste waters (through electrochemical, membrane and aerobic and anaerobic treatments) and improvement of polymerization processes of industrial interest.

An important part of the research is contracted by Spanish and, occasionally, European companies. Likewise, there is an important contribution of basic research, which has been founded by European, Spanish and regional institutions.

There is a constant flow of researchers from this Department to different European and America Universities. We have permanent contacts with the Universities of Kentucky (U.S.A.), Newcastle (U.K.), Utrecht and Delft (The Netherlands), Salerno (Italy) and Zurich (Switzerland).

As a consequence of the research activity developed in the period ranged from 1998 to 2004, the following results can be shown:

- Archival publications: 112.
- Research theses (completed): 13.
- Posters and conference presentations: 245.
- Funds obtained from research projects: 5,2 MM €.



## TECNOLOGÍA QUÍMICA Y POLIMERIZACIÓN

### 1.1. ÁREAS DE ACTIVIDAD

- ◆ Química macromolecular y tecnología de la polimerización.
- ◆ Operaciones de Separación.
- ◆ Tecnología supercrítica.

### 1.2. PERSONAL

- ◆ Dr. Antonio de Lucas
- ◆ Dr. Juan Fco. Rodríguez
- ◆ Dr. Paula Sánchez
- ◆ Dr. Ignacio Gracia
- ◆ Dr. M<sup>a</sup> Teresa García
- ◆ Ing. Carolina Molero
- ◆ Ing. Ana M<sup>a</sup> Gabaldón
- ◆ Ing. M<sup>a</sup> Luz Sánchez
- ◆ Ing. Rosario Mazarro

### 1.3. PROYECTOS EN EJECUCIÓN

- *Obtención de polioles.*

Esta línea de investigación tiene como objetivo el desarrollo de nuevos procesos de síntesis que permitan la obtención de polioles con bajo índice de instauración, elevado peso molecular equivalente y una estrecha distribución de pesos moleculares. El hidróxido potásico, utilizado en planta como catalizador, no permite obtener elevados pesos moleculares sin el inconveniente de la elevada insaturación del polirol final. Por ello se están buscando sistemas alternativos de iniciación de la reacción de polimerización del óxido de propileno. Se dispone de instalaciones experimentales donde se están llevando a cabo estudios, en términos cinéticos, de la actividad de diferentes catalizadores alcalinos y alcalinoterreos. El hidróxido de cesio ha demostrado ser el mejor catalizador para la obtención de este tipo de polioles.

Actualmente se están optimizando, tanto las condiciones de operación, como los métodos de purificación, en la síntesis con hidróxido de cesio. Así mismo, se está investigando la reutilización del hidróxido de cesio, necesaria para su implantación a escala industrial debido a su elevado precio.





- *Recuperación de residuos de espuma de poliuretano por quimiólisis.*

Dentro de los poliuretanos, las espumas y más concretamente las espumas flexibles representan un grupo de polímeros de extensa producción mundial, ampliamente utilizadas en la industria del mobiliario, automoción y confort. Pero de manera paralela al éxito comercial se asocia una creciente cantidad de residuos una vez concluidos los ciclos de vida del producto que deberían de ser completamente recuperados, con objeto de conseguir el objetivo global de descarga cero al que debe tender todo material o proceso productivo.

Por ello, en este proyecto cofinanciado por REPSOL-YPF, se está desarrollando un nuevo proceso para el reciclado de las espumas de poliuretano mediante la técnica de quimiólisis. Por medio de sustituciones selectivas en la estructura del poliuretano se permite la recuperación del polioliol de origen, para su posterior uso en la formulación de nuevas espumas. El proceso se basa en la reacción con glicoles de bajo peso molecular en presencia de catalizadores. La reacción permite obtener los polioliols de origen sin pérdida de peso molecular, impurificados con subproductos y el agente de reacción. Actualmente se está estudiando la influencia de los distintos agentes de glicólisis, las condiciones de operación (tiempo y temperatura) en el proceso así como la actividad de un novedoso catalizador, tanto a escala laboratorio como piloto. También se está analizando la viabilidad de distintos métodos de purificación como extracción y destilación a vacío con objeto de que los polioliols producto cumplan las especificaciones que se requieren en el proceso de espumación.

- *Síntesis de micropartículas conteniendo PCMs.*

El presente proyecto abre una nueva línea de investigación en el Departamento de Ingeniería Química en la que se pretende obtener micropartículas conteniendo PCMs para su aplicación en la industria textil. Los PCMs son materiales que presentan elevados calores de fusión, lo que les permite absorber o eliminar grandes cantidades de calor durante el cambio de fase del estado sólido al líquido y viceversa. Los principales PCMs utilizados son ceras y parafinas, fundamentalmente mezclas de hidrocarburos saturados o alcanos. Los PCMs se encuentran en el mercado en forma de cápsulas de polímeros naturales y sintéticos, cuyo tamaño depende de la técnica de encapsulación empleada y su aplicación posterior se ve influenciada por el tamaño de partícula obtenido. Con todo ello, la técnica de polimerización radicalica en suspensión es la técnica seleccionada a tal fin, al proporcionar las características deseadas.

El objetivo del proyecto es desarrollar un procedimiento sencillo y económico para la obtención de micropartículas de PCMs con una distribución homogénea y tamaño de partículas adecuado (entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ ), además de poseer unas propiedades óptimas para su posterior aplicación en el campo de la industria textil. También se está llevando a cabo el escalado a nivel de planta piloto para obtener los parámetros de escalado y comprobar la viabilidad técnica del proceso.



- *Aprovechamiento y valorización de residuos agroindustriales mediante técnicas de extracción supercrítica.*

Gran cantidad de residuos agroindustriales se someten a procesos de extracción con disolventes orgánicos para recuperar productos valiosos o aumentar la eficiencia de dichos procesos. Los problemas asociados son importantes y merman la economía del proceso (toxicidad, baja selectividad, necesidad de recuperación del disolvente, degradación térmica de sustancias termolábiles). Ante esta situación es preciso el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan el aprovechamiento de residuos sin los problemas asociados a los procesos clásicos de extracción con disolventes. El objetivo con el que se plantea el proyecto es el de evaluar la viabilidad técnica y económica del uso de la extracción supercrítica en el tratamiento de diversos tipos de residuos agroindustriales de interés entre los que se encuentran:

- Completar el estudio cinético y termodinámico sobre el proceso de extracción supercrítica de aceite de orujo que se lleva desarrollando en el Departamento para obtener parámetros que serán necesarios en etapas de escalado a Planta Piloto o Industrial (Continuación del Proyecto CYCIT OLI-96-2125)
- Completar el estudio Conjunto de Investigación entre España y Cuba sobre el Aprovechamiento de residuos de la industria azucarera mediante extracción supercrítica. (Programa de Cooperación Científica con Iberoamérica de la UCLM).
- Estudiar la viabilidad de esta tecnología sobre la valorización oleorresinas de pimentón, productos de uso en la industria alimentaria, con el objeto de su aplicación en la industria farmacéutica. (A propuesta de Oleorresinas de la Vera S.A.)
- Investigar la posibilidad de la obtención de extractos de alto valor añadido a partir de residuos de la industria cervecera. (A propuesta de la empresa Mahou-San Miguel)
- *Formación de polímeros biocompatibles para la liberación controlada de fármacos mediante tecnología supercrítica.*

En la medicina y en la industria farmacéutica existe un importante problema relativo a la dosificación de medicamentos, especialmente en pacientes que reciben largos tratamientos o dosis altas. Estas medicaciones prolongadas generan problemas como drogodependencias, subida progresiva del nivel umbral de actividad o efectos secundarios, con el consiguiente riesgo asociado. Una de las tendencias más novedosas en medicina para la solución de estos problemas es el uso de matrices poliméricas para la liberación paulatina de los fármacos. De esta forma, es posible mantener actividades durante largos periodos de tiempo empleando menor cantidad de principio activo.



El objetivo de este proyecto es poner a punto una nueva metodología de síntesis de monopartículas monodispersas de polímeros biodegradables impregnados en fármacos. El proyecto abordará una primera etapa en la que se hará una revisión bibliográfica y se pondrán a punto las instalaciones para llevar a cabo los experimentos y los métodos analíticos para la caracterización de las muestras obtenidas. A continuación se seleccionarán los principios activos de mayor interés desde el punto de vista médico y farmacéutico para llevar a cabo el estudio. Dentro de los medicamentos a estudiar se intentará aplicar esta tecnología a compuestos como la Neomicina o el Dobesilato, debido al creciente interés que están suscitando debido a sus aplicaciones, entre otras, como agentes antibióticos y anticoagulantes (Proyecto solicitado a la CICYT).

- **Purificación de productos farmacéuticos**

Los principios activos que constituyen los fármacos suelen ser moléculas orgánicas complejas, que deben ser purificadas de especial manera para evitar la contaminación con posibles agentes tóxicos o inhibidores. Generalmente estos principios activos son termolábiles o de fácil degradación en condiciones de operación agresivas, por lo que su purificación debe llevarse a cabo en condiciones controladas. En esta línea de investigación se están llevando a cabo dos acciones diferenciadas.

Una de ellas la constituye la purificación de acarbosa a partir de los caldos de fermentación. Este azúcar se emplea en el tratamiento de enfermos de diabetes y debe ser separado de otros isómeros y oligómeros de glucosa por medio de unas condiciones suaves de operación. La purificación de la misma se está estudiando por medio de intercambiadores iónicos.

Otro de los trabajos que se están desarrollando consiste en la extracción de compuestos sulfínicos presentes en el ajo como la alicina. En colaboración con el hospital Ramón y Cajal se está desarrollando una investigación referida a la aplicabilidad de los extractos de ajos como anti-tumorales y en el tratamiento contra la *Helicobacter pylori*, entre otros.

#### 1.4. INFRAESTRUCTURA

- ◆ Reactores para procesos de polimerización a baja presión.
- ◆ Reactor Buchi para procesos de polimerización a media presión
- ◆ Reactores Autoclave para procesos de polimerización a alta presión y en condiciones supercríticas
- ◆ Unidades de reciclado de poliuretanos a escala laboratorio y piloto
- ◆ Unidades de extracción supercrítica a escala laboratorio y piloto
- ◆ Unidades de intercambio iónico a escala laboratorio y piloto
- ◆ Liofilizador



- ◆ Calorímetro de dilución
- ◆ Centrífuga de gran volumen
- ◆ Técnicas de Caracterización:
  - Cromatografía de permeación en gel (GPC)
  - Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)
  - Termogravimetría (TGA/DTG)
  - Análisis de grupos finales
  - Espectrofotometría UV-vis y FT-IR.
  - Determinación de tamaño de partículas por dispersión láser
  - Viscosimetría de cilindros concéntricos



Acceso a RMN, determinación de tamaño de partículas mediante rayos X (Coulter Counter), espectroscopia electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial (DSC).

### 1.5. ALGUNOS PROYECTOS RELEVANTES (1998-2004).

- ◆ Proyecto C.I.C.Y.T. 1FD-97-0175. *Procesos de obtención de polioles con bajo índice de insaturación y elevado peso molecular.* A. de Lucas, P. Cañizares, L. Rodríguez, J.F. Rodríguez, P. Sánchez y A. Pérez. Noviembre 1998-Octubre 2001.
- ◆ Proyecto de Colaboración con REPSOL QUÍMICA, S.A. (FUE-C2126/98). *Obtención de polioles con bajo índice de insaturación y elevado peso molecular.* A. de Lucas, P. Cañizares, L. Rodríguez, J.F. Rodríguez y P. Sánchez. Noviembre 1998-Octubre 2000.
- ◆ Proyecto de Colaboración con REPSOL QUÍMICA, S.A. (Fundación general de la universidad-C01/DIQ/01). *Quimiólisis de espumas de poliuretano para la obtención de polioles,* A. de Lucas, J.F. Rodríguez, M. Pérez, C. Molero, A. Gabaldón, Septiembre 2001- Septiembre 2005.
- ◆ Proyecto de Colaboración con ASINTEC, S.A. *Desarrollo de nuevos tejidos termorreguladores utilizando microcápsulas conteniendo PCM'S para su aplicación en la industria textil.* J.F. Rodríguez, P. Sánchez, M.L. Sánchez, Noviembre 2004 - Noviembre 2006.



- ◆ *Proyecto Europeo LIFE. Reutilización Ecológica Industrial de los Subproductos agroindustriales de la comarca de Hellín. Subproyecto: Regeneración de aceites lubricantes usados con fluidos sub- y supercríticos.* Unión Europea y Ayuntamiento de Hellín (LIFE 97 ENV/E/000243). P. Cañizares, J. Rincón, I. Gracia, M. T. García y J. Rodríguez. Octubre 1997-Octubre 2000.
- ◆ *Proyecto de Colaboración con Fyse-Ercross (CTR-03-044) Purificación de Acarbosa a partir de extractos de fermentación mediante intercambio iónico.* J.F. Rodríguez y *¿¿¿¿* Mayo 2003-Julio 2004.
- ◆ *Proyecto de Colaboración con Repsol-YPF “Producción de grados de PEAD para aplicaciones de inyección, monofilamento, rafia y moldeo rotacional: Evaluación de sistemas catalíticos y optimización de las condiciones de operación”.* J.F. Rodríguez, J.L. Valverde, Septiembre de 2004-Octubre 2005.
- ◆ *Proyecto de Colaboración con Repsol-YPF. Síntesis y purificación de polioles con nuevos catalizadores y apoyo tecnológico a proceso convencional de polioles.* J.F. Rodríguez, J.L. Valverde, Diciembre de 2004-Enero 2006.

#### 1.6. PUBLICACIONES REPRESENTATIVAS (1998-2004)

- ◆ *Measurements of Effective Self-diffusion Coefficients in a Gel-type Cation Exchanger by the ZLC Method.* J.F. Rodríguez, J.L. Valverde y A. Rodríguez. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 2020 (1998).
- ◆ *Development Copolymerization Process for Bone Cement Production.* C.M. Cordobá, A. de Lucas, A. Durán y J.F. Rodríguez. *J. Appl. Polymer Sc.*, 76, 814-823, (2000).
- ◆ *Liquid-Liquid Equilibria of Nicotine-Water-Toluene of Various Temperatures.* M.A. García, A. de Lucas, J.L. Valverde y J.F. Rodríguez. *J. Chem. Eng. Data*, 45, 540 (2000).
- ◆ *Isolation of Rock Rose Essential Oil using supercritical CO<sub>2</sub> Extraction.* J. Rincón, A. de Lucas e I. Gracia. *Sep. Sci. Technol.*, 35, 2745, (2000).
- ◆ *Production of Polyether Polyols using Caesium as Catalyst.* A. de Lucas, L. Rodríguez, M. Pérez y P. Sánchez. *Polymer Int.*, 51, 1041-1046 (2002).
- ◆ *Síntesis of Polyols by Anionic Polimerization: Determination of Kinetic Parameters of Propylene Oxide Polimeration using Caesium and Potassium Alcoholates.* A. de Lucas, L. Rodríguez, M. Pérez, P. Sánchez y J.F. Rodríguez. *Polymer Int.*, 51, 1066-1071 (2002).
- ◆ *Supercritical Fluid Extraction of Tocopherol Concentrates from Olive Tree Leaves.* A. de Lucas, E. Martínez de la Ossa, J. Rincón, M.A. Blanco e I. Gracia. *J. Supercritical Fluids*, 22, 221, (2002).
- ◆ *The Ion Exchange Equilibria of Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> in Nonaqueous and Mixed Solvents on a Strong Acid Cation Exchanger.* A. de Lucas, J. L. Valverde, M.C. Romero, J. Gomez y J. F. Rodríguez. *Chem. Eng. Sci.* 47, 613 (2002).



- ◆ *Determination of Intraparticle Diffusivities of Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> in Water and Water/Alcohol Mixed Solvents on a Strong Acid Cation Exchanger.* J. F. Rodríguez, A. de Lucas, J.R. Leal y J.L. Valverde. *Ind. Chem. Eng. Res.* 41, 3019 (2002).
- ◆ *Influence of Operation Variables on Quality Parameters of Olive Husk Oil Extracted with CO<sub>2</sub>: Three-Step Sequential Extraction.* A. de Lucas, J. Rincón e I. Gracia. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80, 181 (2003).
- ◆ *Regeneration of Used Lubricant Oil by Propane Extraction.* J. Rincón, P. Cañizares, M. T. García e I. Gracia. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 4867-4873 (2003).
- ◆ *Continuous Fractionation of Used Frying Oil by Supercritical CO<sub>2</sub>.* L. Sesti Osséo, G. Caputo, I. Gracia y E. Reverchon. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81, 879-885 (2004)
- ◆ *A Generalized Model for the Measurement of Effective Diffusion Coefficients of heterovalent ions in ion exchangers by the zero-length column method.* J.L. Valverde, A. de Lucas, M. Carmona, M. González y J. F. Rodríguez. *Chem. Eng. Sci.* 54, 71 (2004).
- ◆ *Performance evaluation and simulation of a new absorbent for an absorption refrigeration system.* A. de Lucas, M. Donate, C. Molero, J. Villaseñor y J. F. Rodríguez. *Int. J. Ref.* 27, 324 (2004).

### 1.7. TESIS DOCTORALES (1998-2004)

- Ignacio Gracia (1999), *Obtención de aceite de orujo mediante extracción con fluidos supercríticos.*
- Marcela González (2003), *Estudio del intercambio iónico de la resina Amberlita IR120 con metales de transición. Comparación de su comportamiento con la resina Lewatit TP-207.*
- Mario Pérez (2004), *Poliolos polieter de elevado peso molecular: síntesis y eliminación del catalizador.*
- Teresa García (2004), *Regeneración de aceites lubricantes mediante extracción supercrítica.*
- Marina Donate (2004), *Análisis de la viabilidad de nuevos productos alternativos para su utilización como absorbentes en máquinas enfriadoras de líquido por absorción..*

En este momento se están desarrollando tres tesis doctorales.

### 1.8. INSTITUCIONES Y EMPRESAS COLABORADORAS

- ◆ Unión Europea (V Programa Marco, LIFE, ALFA, FEDER)
- ◆ Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (III Plan Nacional)
- ◆ Junta de comunidades de Castilla-La Mancha
- ◆ Fondos de Investigación UCLM
- ◆ REPSOL PETRÓLEO
- ◆ REPSOL QUÍMICA



- ◆ ASINTEC
- ◆ Oleorresinas de la Vera, S.A.
- ◆ Juan José Albarracín, S.A.
- ◆ Excmo. Ayuntamiento de Hellín
- ◆ ERCROS-FYSE
- ◆ ENERMES
- ◆ Hospital Ramón y Cajal
- ◆ Universidad de Salerno (Italia)
- ◆ Instituto de polímeros- Academia Búlgara de las Ciencias (Bulgaria)
- ◆ ICIDCA (Instituto Cubano de Investigación de Derivados de la Caña de Azúcar)- La Habana (Cuba)
- ◆ Universidade du Porto (Portugal)