

Desarrollo de micro-reactores calentados por microondas.

Aplicación a reacciones en fase gas.

Resumen

En este trabajo se pretende utilizar las técnicas de preparación de películas zeolíticas para obtener recubrimientos homogéneos, y con una carga catalítica suficiente, en el interior de los canales de los microreactores que posteriormente serán utilizados en reacciones de aplicación industrial (como la combustión de trazas de COV's en aire), con la ayuda del platino como catalizador.

Numerosos catalizadores son capaces de absorber radiación de microondas a las frecuencias habituales (2,45 GHz) y a las temperaturas de interés en reacciones químicas de fase gas. Esto supone un importante ahorro económico al no tener que calentar todo el sistema hasta la temperatura de reacción, basta con hacerlo con el catalizador y los reactantes. También presentan características como: mayor conversión que un reactor convencional, mejoras de selectividad, mayor resistencia a la desactivación, etc.

A continuación se detallan los objetivos del trabajo:

- Preparar películas zeolíticas homogéneas sobre los microcanales de los microreactores de acero con cargas de catalizador suficiente para llevar a cabo reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles.
- Poner en funcionamiento la planta de combustión de COV's.
- Mejorar los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo.
- Poner en marcha el sistema experimental con microondas.
- Determinar la absorción de microondas de los materiales a emplear.
- Aplicar la radiación microondas a reacciones en fase gas.

CAPITULO 1

1. Introducción	1
1.1. Zeolitas	1
1.2. Micro-reactores	2
1.3. Oxidación catalítica de COV's	3
2. Sistema experimental.....	3
2.1. Preparación de los geles de síntesis.....	4
2.2. Síntesis hidrotermal	5
2.3. Intercambio iónico y calcinación.....	6
2.4. Preparación de los microreactores.....	7
2.4.1. Obtención cristales	8
2.4.2. Geles empleados en el crecimiento de las capas.....	8
2.4.3. Descripción proceso.....	8
2.5. Planta experimental de combustión de COV's.....	9
2.5.1. Ensayos catalíticos en reactor de lecho fijo	10
2.5.2. Ensayos catalíticos en micro-reactores	11
3. Resultados.....	11
3.1. Síntesis de materiales microporosos.....	11
3.1.1. Caracterización de los materiales microporosos	11
3.2. Caracterización de los catalizadores.....	13
3.2.1. Actividad catalítica	16
3.3. Caracterización de los micro-reactores	18
3.3.1. Actividad catalítica	18
4. Conclusiones.....	22

CAPITULO 2

5. Aplicación de radiación microondas.....	23
5.1. Conversión catalítica de mezclas gaseosas utilizando microondas	24
6. Sistema experimental: microondas	25
6.1. Equipo y materiales	25
6.2. Materiales adecuados para trabajar con microondas	27
6.2.1. Ensayos de calentamiento de materiales en microondas.....	28
6.2.2. Absorción de radiación microondas: calorímetro	30
6.3. Preparación del soporte para el catalizador	31
6.3.1. Obtención de cristales de siembra.....	31
6.3.2. Gel empleado en el crecimiento de capas	34
6.3.3. Preparación de los capilares de cuarzo.....	34
6.3.4. Washcoating de los capilares de cuarzo.....	36
7. Bibliografía.....	37
8. Anexos	40
8.1. Estructuras microporosas (FAU, BEA, MFI, ETS-10)	40
8.1.1. Estructura zeolita Y (FAU).....	40

8.1.2. Estructura ZSM-5(MFI).....	41
8.1.3. Estructura zeolita beta (BEA)	42
8.1.4. Estructura ETS-10.....	42
8.2. Técnicas de caracterización empleadas	43
8.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	43
8.2.2. Adsorción de N ₂	43
8.2.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	43
8.2.4. Espectroscopía de absorción atómica a la llama (EAA)	44
8.2.5. Espectroscopía de rayos X (XPS)	44
8.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR).....	44
8.2.7. Quimisorción de hidrógeno.....	45
8.2.8. Microscopía de transmisión de electrones (TEM)	45
8.3. Medición de la temperatura en el sistema de microondas	45

CAPITULO 1

1.- Introducción

Este trabajo pretende utilizar las técnicas de preparación de películas zeolíticas, sólidos microporosos que presentan numerosas propiedades útiles desde el punto de vista de la adsorción y la catálisis, desarrolladas en trabajos previos al problema de obtener recubrimientos homogéneos y con una carga catalítica suficiente en el interior de los canales de los microreactores que posteriormente serán utilizados en reacciones de aplicación industrial como la combustión de trazas de COV's en aire con la ayuda del platino como catalizador.

Un estudio básico permitirá profundizar en el entendimiento de los procesos de adsorción en zeolitas cuando éstas se exponen a mezclas multicomponentes, estudiando el efecto de las variables relacionadas con la propia zeolita: tamaño de poro, cationes de intercambio, relación Si/Al.

Especialmente relevantes en este sentido son los métodos de siembra de nanopartículas seguidos de crecimiento secundario que en trabajos anteriores nos han permitido obtener elevadas cargas de catalizador, manteniendo al mismo tiempo un excelente acceso a los cristales zeolíticos individuales [1]. La finalidad en este caso es desarrollar una nueva generación de microreactores donde el 100% del recubrimiento de las superficies internas (la película de zeolita) constituye la carga catalítica útil.

Se han preparado varias zeolitas que posteriormente han sido intercambiadas con Pt para llevar a cabo la combustión de trazas de n-hexano, solo o en mezclas con acetona, que ha sido elegido como representante de los VOC's para dicho estudio. Los catalizadores han sido comparados en polvo, dentro de un lecho fijo, y como películas catalíticas sobre los canales del microreactor.

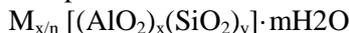
1.1.- Zeolitas

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos cristalinos, con elementos de los grupos I y II como cationes. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno.

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m^2/g , con relación a su superficie externa. Sin embargo esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular.

La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra.

Los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos aluminosilicatos. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse como:



Donde M es un catión de valencia n [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)], m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

El interés de los recubrimientos constituidos por materiales zeolíticos viene dado por las particularidades de las zeolitas en cuanto sólidos nanoporosos. Desde hace décadas se reconoce que las zeolitas, como sólidos con poros de tamaño molecular, son capaces de interacciones muy específicas con moléculas individuales, seleccionando eficazmente las moléculas capaces de penetrar su estructura. Los mecanismos principales para esta acción selectiva son: el tamizado molecular, y la afinidad fisicoquímica, principalmente manifestada en fenómenos de adsorción. En cuanto al tamizado molecular, el tamaño de los canales de las zeolitas puede variarse en un amplio rango, desde las zeolitas de poro pequeño (con anillos a partir de 6 miembros, dando origen a estructuras con diámetros libres por debajo de 3 angstrom) que sólo dejarían pasar moléculas como agua o amoníaco, hasta las que presentan anillos de 18 miembros (1,3 nm de diámetro) o incluso mayores en el caso de los tamices moleculares mesoporosos (3-10 nm). Por lo que respecta a la afinidad de adsorción, ésta puede regularse alterando la relación Si/Al de la zeolita, (que puede variarse teóricamente desde 1 hasta infinito, y que modifica su hidrofiliidad y la afinidad hacia compuestos polares), así como mediante la presencia de determinados cationes de intercambio, que son capaces de modular la adsorción (ver como ejemplos recientes de ambas aproximaciones las referencias [2,3]).

1.2.-Micro-reactores

Las ventajas de los microreactores en cuanto a la aceleración de los procesos de transferencia de calor y masa en reactores son bien conocidas, y lo mismo puede decirse de su aplicación a reacciones peligrosas [4, 5], permitiendo llevar a cabo reacciones altamente exotérmicas bajo condiciones prácticamente isotérmicas.

Un microreactor proporciona un excelente control de temperatura, baja inercia térmica que permite cambios rápidos en la temperatura de consigna, áreas propias (sin contar el catalizador) de $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y un modelo de flujo fácilmente modelable gracias a sus elementos de mezclado y a la excelente definición geométrica de sus microcanales. Debido a estas características, por lo general, los microreactores proporcionan mayores conversiones y/o selectividades que los reactores de lecho fijo [6]. Esto se debe a que al evitar la aparición de puntos calientes, no solo se proporciona mayor seguridad en las operaciones, sino que también ayuda a suprimir reacciones paralelas no deseadas, incrementando así la conversión, la selectividad y la calidad del producto.

Parámetros como la presión, la temperatura y el tiempo de residencia son más fácilmente controlados en reacciones que se llevan a cabo en pequeños volúmenes.

En un microreactor es posible, además, integrar fácilmente los elementos de microfluídica necesario de manera que el microreactor se convierte en un sistema compacto capaz de actuar como una microplanta [7]. Un número suficiente de estas plantas puede integrarse en paralelo para alcanzar la producción deseada en una planta industrial de capacidad

moderada, como se ha demostrado en la planta de nitroglicerina antes mencionada [8], o en los procesos desarrollados por Merck o Clariant [9]. En resumen, los microreactores se consideran ya una tecnología de interés industrial [10], especialmente en los campos que involucran reacciones relativamente rápidas, en procesos peligrosos y en producciones de bajo tonelaje y alto valor añadido, como es el caso de los productos de química fina y los farmacéuticos.

Por otro lado, los micro-rectores recubiertos de zeolita son capaces de altas productividades en comparación con los reactores convencionales de lecho empacado. La elevada relación superficie-volumen de los microcanales de reactor recubierto de zeolita proporcionan un excelente contacto entre reactivos y catalizador, minimizando los problemas de bypass.

1.3.- Oxidación catalítica de COV's.

La combustión de contaminantes presentes en el aire a bajas concentraciones presenta un problema especialmente desafiante a la ingeniería de reactores. Se une un problema técnico, reaccionar una corriente muy diluida de materia orgánica (ppm) con un problema económico, el derivado del coste que supone calentar una corriente de gas compuesta mayormente por compuesto no reaccionantes.

Por todo ello, el esfuerzo de los investigadores o se ha centrado en mejorar el funcionamiento del reactor con el objetivo de lograr temperaturas de combustión más bajas o en implementar un mejor esquema de la distribución de calor en el reactor. Un ejemplo es el uso de reactores de flujo inverso para la combustión de mezclas de hidrocarburos con aire [11].

Referente a la mejora de actuación de reactor, el problema central al tratar con corrientes altamente diluidas es alcanzar un contacto eficiente entre reactantes y catalizador. La excelente transferencia de masa de los microrreactores [12] los convierte en candidatos ideales para dichas situaciones. Sin embargo, la combustión de la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) requieren del procesado de grandes volúmenes de gas con el problema evidente que ello plantea a la hora de trabajar con microrreactores.

Una excepción, no obstante, sería el caso de la combustión de VOC's para eliminar contaminantes del aire interior en aplicaciones domésticas, donde se trabajaría con menores caudales. Los problemas de la calidad del aire de interiores provienen de fuentes de contaminación de los propios edificios, acentuados por una ventilación inadecuada que puede conducir a situaciones donde la concentración de ciertos contaminantes es mayor dentro que fuera del edificio[13]. El término "Síndrome del edificio enfermo" es empleado para describir situaciones en las que los habitantes de un edificio sufren enfermedades o molestias originadas o estimuladas por la mala ventilación, la descompensación de temperaturas, las cargas iónicas y electromagnéticas, las partículas en suspensión, los gases y vapores de origen químico y los bioaerosoles, entre otros agentes causales identificados. El tipo de malestares que producen y estimulan estas situaciones es variado: jaquecas, náuseas, mareos, resfriados persistentes, irritaciones de las vías respiratorias, piel y ojos, etc. Entre estos malestares, las alergias ocupan un papel importante[14].

2.- Sistema experimental

Las estructuras microporosas que se detallan a continuación han sido empleadas en este trabajo como soporte para el Pt, fase activa del catalizador de las reacciones de combustión de VOC's.

Los ensayos de actividad catalítica de nuestros catalizadores se han realizado de dos formas diferentes, lecho fijo y microrreactores, intentando trabajar bajo condiciones que permitan comparar ambos sistemas.

2.1.- Preparación de los geles de síntesis.

Durante la realización de este trabajo se han sintetizado zeolitas de tipo FAU, MFI, BEA, así como el titanosilicato ETS-10. A continuación se describe el proceso empleado para la síntesis de dichos materiales.

·Síntesis de zeolita Y (FAU)

La relación molar empleada para la síntesis de esta zeolita es: $17\text{Na}_2\text{O}/12,8\text{SiO}_2/1\text{Al}_2\text{O}_3/975\text{H}_2\text{O}$. A continuación se enumeran los reactivos empleados: Ludox As40, NaOH, NaAlO_4 , $\text{H}_2\text{O(d)}$.

La adicción de los reactivos se realizará en el siguiente orden siempre bajo agitación: sobre el ludox se adiciona el agua y posteriormente se añade el aluminato de sodio. Cuando está completamente disuelto se añade el NaOH. La mezcla se mantiene 4 horas agitando.

·Síntesis de ZSM-5 (MFI)

La relación molar empleada para la síntesis de esta zeolita es: $15\text{NaOH}/200\text{SiO}_2/1\text{Al}_2\text{O}_3/9,5\text{TPAOH}/9400\text{H}_2\text{O}$. Los reactivos empleados son: Ludox As40, NaOH, NaAlO_4 , TPAOH, $\text{H}_2\text{O(d)}$.

·Síntesis de zeolita Beta (BEA)

La relación molar empleada para la síntesis de esta zeolita es: $0,35\text{NaOH}/25\text{SiO}_2/0,25\text{Al}_2\text{O}_3/9(\text{TEA})_2\text{O}/350\text{H}_2\text{O(d)}$. Los reactivos que se han utilizado en esta síntesis son: Ludox SM-30, NaOH(99%, Merck), TEAOH(35% en agua, Aldrich), isopropóxido de aluminio (98%, Aldrich).

Se disuelve el NaOH en el agua destilada y posteriormente se añade el isopropóxido de aluminio manteniendo la mezcla bajo agitación durante unos 5 minutos. Después añadir el TEAOH y mantener bajo agitación durante 10 minutos. Por último se adiciona el Ludox SM30 y se deja agitando durante 2 horas.

También se ha empleado zeolita beta comercial con una relación Si/Al=175 (Zeolyst).

·Síntesis de ETS-10

Se han empleado dos fuentes de Ti diferentes en este caso: TiCl_3 en medio básico y TiO_2 (Anatasa).

-Síntesis de ETS-10/Na-K a partir de TiCl_3 en medio básico

La composición del gel empleado es: $4,7\text{Na}_2\text{O} / \text{TiO}_2 / 5,5\text{SiO}_2 / 1,5\text{K}_2\text{O}/122\text{H}_2\text{O}$. Los reactivos empleados son: TiCl_3 (al 15% en HCl, Merck), NaOH(99%, Merck), KCl(99%, Aldrich), Na_2SiO_3 (8w/w% Na_2O , 27w/w% SiO_2 , Merk).

Por un lado se prepara una disolución acuosa con el TiCl_3 y se añade H_2O_2 bajo agitación continua. La oxidación del Ti^{3+} provoca un cambio de coloración de violeta a rojo.

Añadimos KCl y NaOH, el gel se vuelve más denso y de color anaranjado. Agregamos el silicato de sodio y el color se torna amarillo.

-Síntesis de ETS-10/Na-K a partir de TiO_2

La composición del gel empleado es: $4,4Na_2O / TiO_2 / 5,5 SiO_2 / 1,4K_2O/125H_2O$. Los reactivos empleados son: Anatasa(99,9%, Aldrich), NaOH(99%, Merck), KCl(99%, Panreac), KF (Merck), $Na_2SiO_3(7,5-8,5w/w\%Na_2O, 25,5-28,5w/w\%SiO_2, Merck)$, NaCl (Merck).

Se disuelve el NaCl y KCl en agua y se añade el silicato de sodio poco a poco para evitar que el gel se endurezca de golpe bajo agitación intensa. Se deja 3 horas agitando (o hasta obtener una disolución transparente) y se agrega el KF, dejando agitar unos 20min para asegurar su completa disolución. Por último se añade el TiO_2 y se deja agitar durante 1 hora aproximadamente hasta obtener un gel blanco.

Los cristales obtenidos con $TiCl_3$ como fuente de Ti son demasiado grandes así que se emplea el gel de anatasa (TiO_2), del que se obtienen cristales de unos 150nm.

2.2.-Síntesis hidrotermal

Una vez el gel está preparado se somete al proceso de síntesis hidrotermal, que consiste en introducir dicho gel en un vaso de teflón, que a su vez va recubierto por una carcasa de acero cerrada herméticamente que es introducida en una estufa a una temperatura específica durante un tiempo determinado.

El vaso de teflón donde se introduce el gel proporciona estabilidad química necesaria para asegurar la no presencia de elementos contaminantes y la carcasa de acero la estabilidad mecánica necesaria para aguantar la presión generada a tan altas temperaturas (ver ilustración 1).

Una vez finalizado el proceso de síntesis hidrotermal, es necesario separar los cristales obtenidos en el autoclave del resto del gel que ha podido quedar sin reaccionar. Esta separación se realiza mediante ciclos de centrifugación a 20.000 rpm durante 40 minutos, tantas veces como sea necesario hasta obtener un pH adecuado para mantener los cristales formando una dispersión estable. Normalmente este pH es de 9.

Las zeolitas que tienen un agente director de la estructura en la composición del gel de síntesis (Templante), una vez completado el proceso de lavado mencionado anteriormente, deben ser sometidas a una etapa de calcinación cuya finalidad es eliminar dicho compuesto.

Las condiciones de síntesis y calcinación empleadas para los distintos materiales microporosos se muestran en la tabla 1.



Ilustración 1: imagen de las piezas del autoclave.

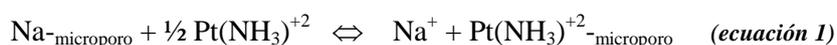
Tabla 1: condiciones de la etapa de calcinación para la eliminación del templante.

Material	T ^a (°C)	T(h)	T _{final} – Rampa	t (h)	Q _{aire} (ml/min)
Zeolita Y	90	24	---	---	---
ZSM-5	175	8	480°C – 0,5°C/min	8	200
Zeolita Beta	130	72			
ETS-10	230	12	---	---	---

2.3.-Intercambio iónico y calcinación

Como se ha comentado anteriormente, los tetraedros [AlO₄]⁵⁻ de la estructura de las zeolitas inducen cargas negativas que son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables que se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos.

En nuestro caso las zeolitas preparadas tienen como catión de compensación el Na⁺, salvo el titanosilicato que tiene Na⁺ y K⁺, que va a ser intercambiado por Pt²⁺ que será la fase activa del catalizador en la reacción de oxidación. El intercambio se rige por la reacción de equilibrio que se muestra en la ecuación 1.



La capacidad de intercambio de una zeolita, está relacionada pues, con la proporción de cationes de compensación electrónica que existen en la estructura. Se cumple que la relación Na/Al=1, aunque experimentalmente está demostrado que el grado de intercambio de estos materiales no siempre es del 100%. Esto se debe principalmente a que la accesibilidad a determinadas posiciones de intercambio está físicamente limitada por el tamaño de los canales (impedimento estérico).

Las características estructurales de cada tipo de zeolita empleada a lo largo de este trabajo se encuentra descrita en el anexo 1.

El proceso de intercambio iónico es dependiente de las variables: concentración del catión tetraamminoplatino, temperatura y el pH de la disolución. Además, el tamaño de poro de la estructura microporosa debe ser mayor que el radio iónico del catión a intercambiar para favorecer su difusión (Pt(NH₃)₄²⁺=0,35nm) [15].

La cantidad de Pt intercambiada en un soporte aumenta al incrementar la concentración de Pt de la disolución precursora. El principio de Le Chatelier explica fácilmente este comportamiento, ya que al aumentar la concentración de Pt en el medio acuoso, el equilibrio se desplaza hacia la derecha para contrarrestar dicha variación, según la ecuación 1.

El aumento de la temperatura de la disolución de intercambio, mejora la difusividad de los iones hacia las posiciones de intercambio y también favorece el aumento de la carga de Pt. Además, la constante de equilibrio de reacción aumenta y se favorece el intercambio.

En cuanto al pH, controlarlo es importante porque de él va a depender el estado químico de la especie a intercambiar y porque a pH inferiores a 3,5 se produce la lixiviación de Al de la estructura zeolítica.

El procedimiento para el intercambio consiste en preparar una disolución acuosa de la cantidad de precursor deseada de 100ml agua/300mg zeolita a intercambiar, manteniendo una agitación lenta para evitar la rotura de los cristales.

Una vez intercambiado, el material microporoso es lavado de forma exhaustiva hasta obtener valores de conductividad menores de 20 μ S en las aguas de lavado, de forma que nos aseguramos de que no queda resto del catión de intercambio sobre la superficie externa del material y posteriormente es sometido a una etapa de calcinación en aire cuya finalidad es eliminar los iones amonio que acompañan al platino en el catión de intercambio (Pt(NH₃)₄)²⁺.

Los intercambios iónicos realizados a lo largo de este trabajo se han llevado a cabo utilizando la sal [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ como precursor de Pt y bajo las condiciones mostradas en la tabla 2. Dichas condiciones, así como las condiciones de la etapa de calcinación posterior, han sido optimizadas en trabajos previos, [16]. Los valores se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2: condiciones de la etapa de intercambio iónico.

Material	[(Pt(NH ₃) ₄) ²⁺] (mmolar)	T ^a (°C)	Tiempo (h)	*%Pt _{intercambiado}
Zeolita Y (Si/Al=3)	0,1	60	24	0,62
	0,3			1,18
ZSM-5 (Si/Al=100)	2,5	25		0,84
ETS-10	2,5			3,78
	0,1			0,84
Zeolita Beta (Si/Al=12,5)	2,5			3,54
	0,1			0,43
Zeolita Beta (Si/Al=175)	2,5			0,34

**Se adelantan los resultados obtenidos en los distintos intercambios iónicos*

Tabla 3: condiciones de la etapa de calcinación tras el intercambio iónico.

Material	T _{final} – Rampa	t (h)	Q _{aire} (ml/min)
<i>Todos</i>	350°C – 0,2°C/min	3	200

Dado que los catalizadores van a trabajar en una atmósfera muy oxidante, el Pt se va a encontrar en la forma oxidada Pt²⁺ y por tanto no es necesario realizar etapa de reducción antes de trabajar con ellos.

2.4.-Preparación de los micro-reactores

Los micro-reactores consisten en dos placas de 50mm de longitud, 10mm de anchura y 2mm de grosor fabricadas en el Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM). Cada placa tiene 14 microcanales (longitud 41mm, diametro 500 μ m).

El crecimiento de las películas de zeolita sobre las placas de los microrreactores se ha llevado a cabo mediante siembra y posterior tratamiento hidrotermal con crecimiento secundario.

Tanto la preparación de los cristales de siembra como los geles de síntesis de crecimiento secundario empleados para crecer las capas de zeolita sobre los microcanales de los micro-reactores difieren tanto en composición como en condiciones de síntesis con respecto a los geles empleados para la preparación de los catalizadores en polvo del apartado 2.1.

Los resultados de actividad catalítica en lecho fijo aconsejaban centrarse en la estructura FAU (zeolita Y) a la hora de preparar los microrreactores. No obstante también se prepararon de ZSM-5 para posterior comparación.

2.4.1-Obtención de los cristales de siembra

·Cristales de siembra de zeolita Y

Para la preparación de los cristales de siembra se ha empleado el mismo gel de síntesis de zeolita Y y se ha triturado con un mortero de agata hasta obtener el tamaño deseado, aproximadamente 400nm.

·Cristales de siembra de ZSM-5

Las semillas de ZSM-5, de aproximadamente 200nm, se prepararon según el procedimiento reportado por Valtchev y cols. [17]. Este consiste en la preparación de un gel con de composición: 9TPAOH/25SiO₂/408H₂O/100EtOH.

El gel se deja agitando durante 24 h y se lleva a síntesis hidrotermal en un recipiente de polipropileno herméticamente cerrado a 90 °C durante 20 h. La disolución obtenida se lava mediante centrifugación a 8500 rpm durante 15 min hasta alcanzar un pH= 7.

Los reactivos empleados para las semillas de silicalita son TEOS (98%, Aldrich) y TPAOH (30% en agua, Aldrich).

2.4.2.-Geles empleados en el crecimiento de las capas

·Crecimiento de la capa de zeolita Y sobre los microcanales del micro-reactor.

En el caso de la zeolita Y, no hay cambios con respecto a la síntesis del polvo de zeolita descrito en el apartado 2.1.

·Crecimiento de la capa de ZSM-5 sobre los microcanales del micro-reactor.

Las condiciones para esta síntesis tienen pequeñas diferencias con respecto a la síntesis del apartado 2.1. El gel para crecer la capa es más diluido: 15NaOH/200SiO₂/1Al₂O₃/9,5TPAOH/**18000H₂O**; esto es así para evitar la síntesis de zeolita fuera de los microcanales [18], ya que la probabilidad de nucleación se reduce y el crecimiento de la capa se produce principalmente sobre la superficie recubierta de semillas de zeolita.

La temperatura de síntesis en lugar de ser 175°C (ver apartado 2.2), es de **150°C**.

2.4.3.-Descripción del proceso

A continuación, en la figura 1, se detalla el proceso de preparación de los microrreactores.

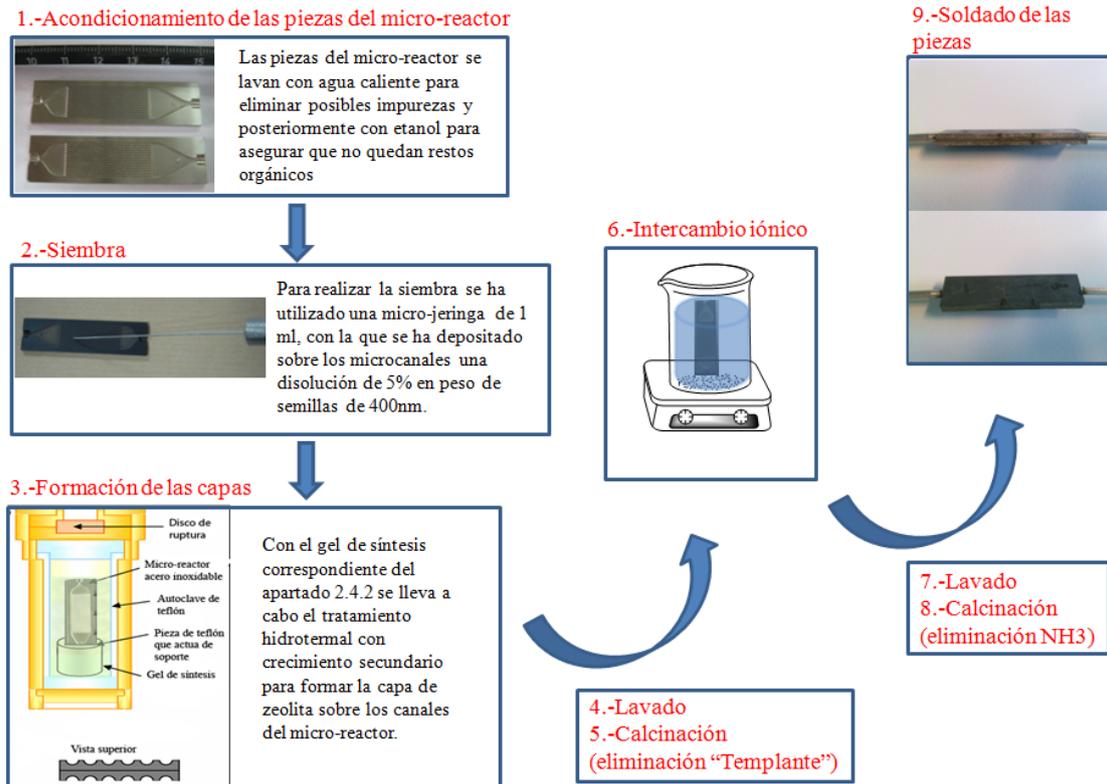


Figura 1: preparación de los micro-reactores.

2.5.-Planta experimental de combustión de COV's

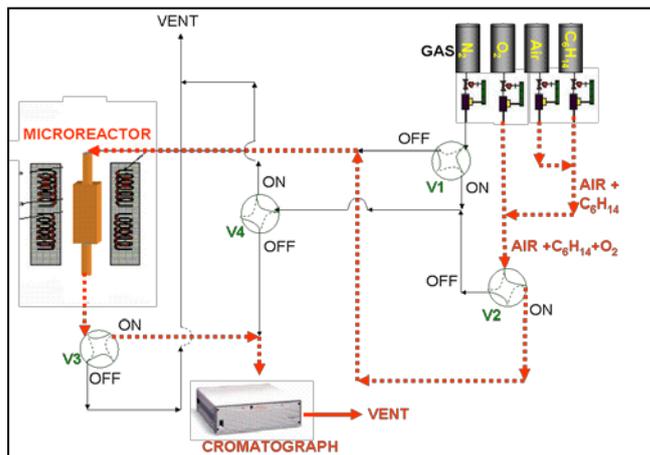


Figura 2: esquema de la planta de combustión.

La planta consta de cuatro medidores de flujo: N₂, aire, O₂, COV (hexano, acetona,...), un cromatógrafo de gases, un horno y cuatro electroválvulas.

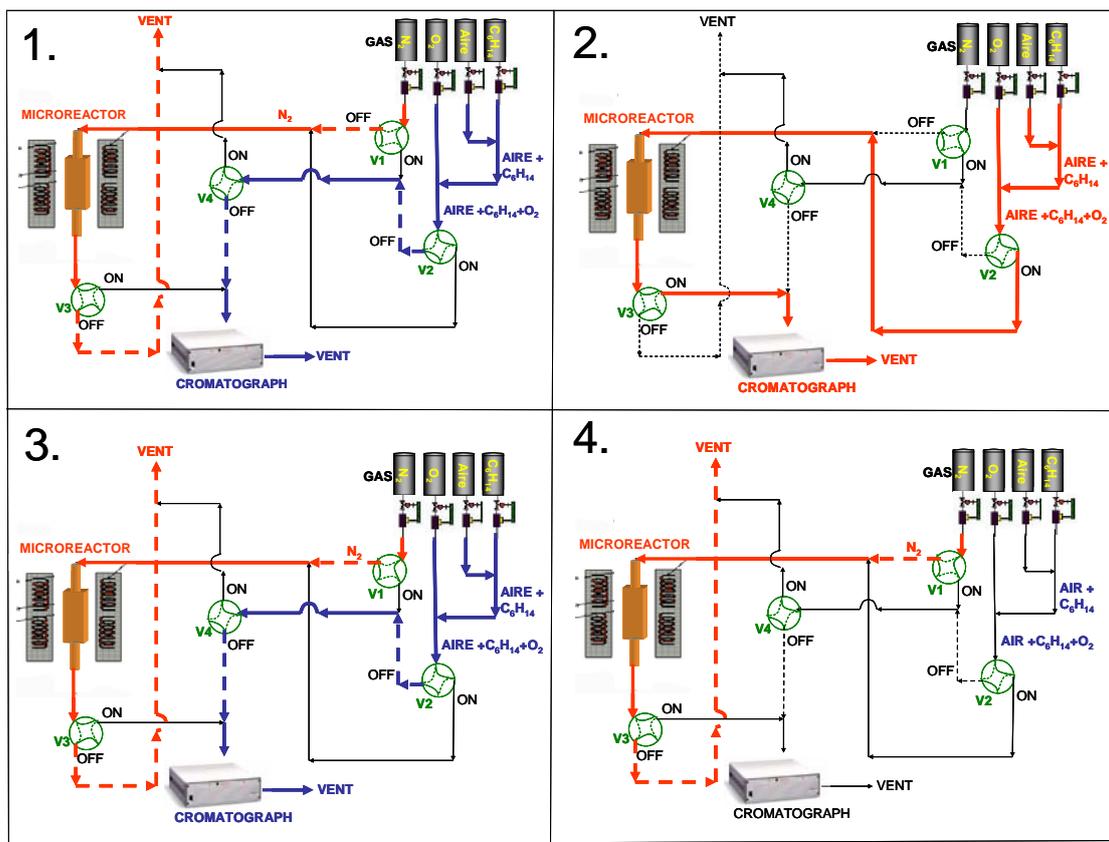
Los experimentos para determinar la conversión del compuesto orgánico volátil se realizan en cuatro pasos y las temperaturas de trabajo van desde 75°C hasta la temperatura necesaria para alcanzar la conversión total.

La ecuación 2 muestra la reacción del n-hexano:



Los límites de detección para la acetona y el hexano han sido de 4 y 3 ppm respectivamente. Los balances de materia necesarios para calcular la conversión se han cerrado con un ±2%.

A continuación se detallan los cuatro pasos a seguir para poner en marcha la planta de combustión de VOC's (Figura 3):



1.-Mientras el horno alcanza la temperatura inicial de trabajo (75°C), la mezcla del n-hexano/aire se alimenta al cromatógrafo con el fin de calcular exactamente la concentración inicial del gas y el N_2 se hace pasar por el reactor para evitar someter al catalizador a altas temperaturas.

2. La mezcla del n-hexano/aire se hace pasar por el reactor (bien sea lecho empacutado o micro-reactor) y tras reaccionar los gases entran al cromatógrafo para poder calcular la concentración final del gas y por tanto su conversión.

3. Repetimos el primer paso, de manera que el N_2 pase por el reactor mientras el horno se enfría y la mezcla n-hexano/aire se vuelve a introducir al cromatógrafo para asegurarnos de que ha sido constante durante el experimento.

4.-El N_2 sigue pasando por el reactor mientras el horno se enfría.

2.5.1.-Ensayos catalíticos en reactor de lecho fijo

Se ha medido la actividad catalítica de los distintos catalizadores preparados en este trabajo en un reactor de cuarzo de lecho fijo ($h=6\text{mm}$, $d=6,8\text{mm}$) constituido por 50 mg. de catalizador y 100 mg. de cuarzo, cuya misión es favorecer la transferencia de calor en el seno del lecho y evitar la formación de puntos calientes.

Antes de realizar los ensayos de actividad catalítica, los catalizadores han sido acondicionados durante un periodo de 100h a 300°C bajo flujo de aire.

Las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos han sido las siguientes:

- Caudal total de gas: $200\text{Nml}\cdot\text{min}^{-1}$
- Concentración de n-hexano: 200ppm
- WHSV= $240.000\text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

Los catalizadores han sido testeados en intervalos de 25°C , partiendo de una temperatura inicial de 75°C y alcanzando una temperatura final igual a la necesaria para conseguir una conversión del 100%. En cada intervalo el catalizador ha permanecido en funcionamiento durante 150 minutos.

2.5.2.- Ensayos catalíticos en micro-reactores

En el caso de los micro-reactores, se ha mantenido el mismo valor de WHSV teniendo en cuenta la cantidad de zeolita-Pt depositada sobre los microcanales de los micro-reactores después de las etapas de síntesis y calcinación (en realidad, debido a la oxidación parcial de las placas del micro-reactor, la ganancia en peso de zeolita puede ser ligeramente menor a la indicada).

3.-Resultados

A lo largo de este trabajo se va a hacer referencia a los catalizadores empleados de la siguiente manera: Estructura microporosa – fase activa del catalizador - % peso de fase activa.

En el caso de hablar de micro-reactores, se colocarán las letras MR delante del catalizador, y en lugar de hablar de % peso de fase activa, se indicará la concentración del metal en la disolución de intercambio.

3.1.-Síntesis de materiales microporosos

3.1.1.-Caracterización de los materiales microporosos

Se ha realizado un análisis cualitativo de los distintos difractogramas, para lo cual hemos de fijarnos en la posición de los picos en el eje de abscisas, y podemos ver que todas las estructuras sintetizadas tienen un elevado grado de pureza y cristalinidad.

La intensidad relativa de los picos de los espectros correspondientes a los materiales microporosos sintetizados no son exactamente iguales a los patrones debido a que la orientación de los cristales sintetizados puede no ser la misma y además a que los valores de dichos pico han sido multiplicados para poder ver con claridad los picos más pequeños.

Zeolita Y (figura4a). Podemos comprobar que la posición de los picos se corresponde con el patrón de zeolita Y y que el grado de pureza y cristalinidad es muy elevado. La relación Si/Al=3.

ZSM-5: el difractograma de la figura 4b corresponde a la síntesis de ZSM-5 con una relación Si/Al=100.

ETS-10: en la figura 4c se puede observar el difractograma de ambas síntesis, la síntesis de ETS-10/Na-K a partir de TiO_2 (apartado 2.1) y la de los cristales de siembra (apartado 2.4.1).

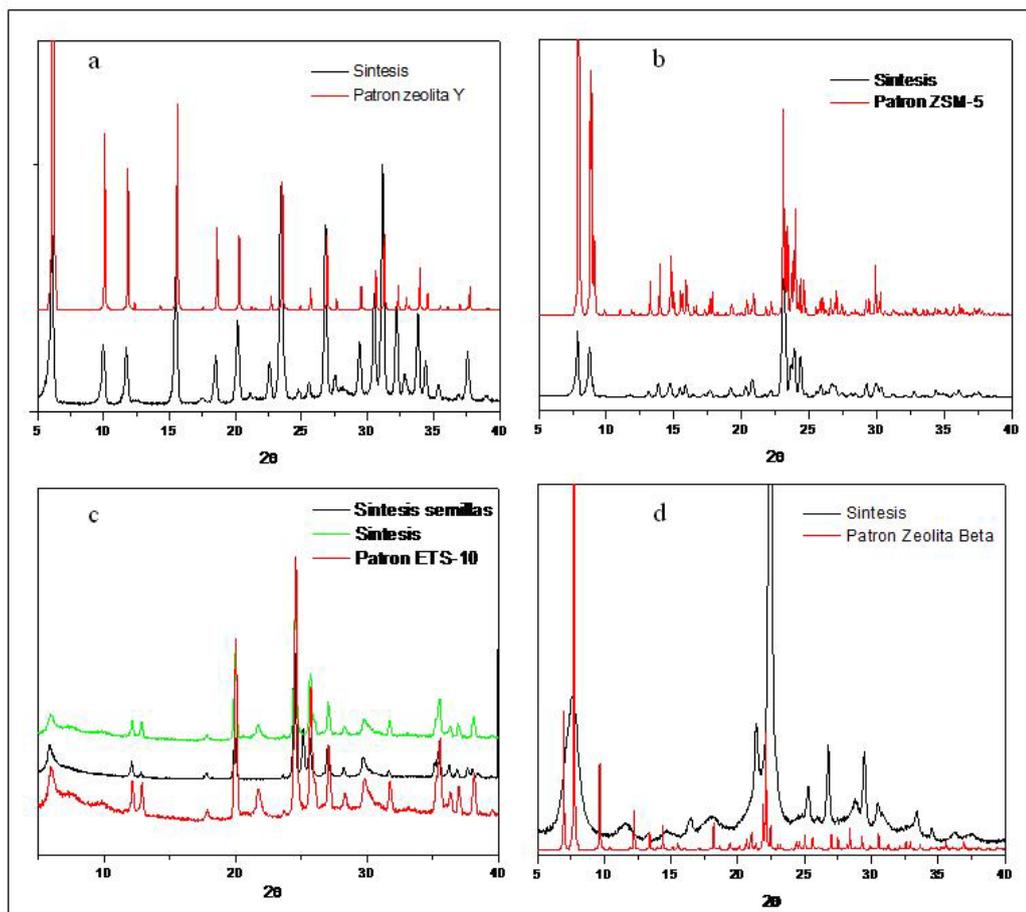


Figura 4: XRD a) ZY, b) ZSM5, c) ETS-10, d) ZBeta

Zeolita Beta (figura 4d): A pesar de que el difractograma obtenido no parece ser tan buen como el del patrón (obtenido de la pagina de IZA STRUCTURE), hay trabajos, como este de Cambor y Corma [19] donde se observa que la zeolita Beta no suele dar esos difractogramas tan limpios, concluyendose que nuestra síntesis es buena.

Las ilustraciones 1 y 2 muestran imágenes de SEM de las zeolitas que finalmente han sido elegidas para desarrollar el estudio, la zeolita Y y las ZSM-5 respectivamente.

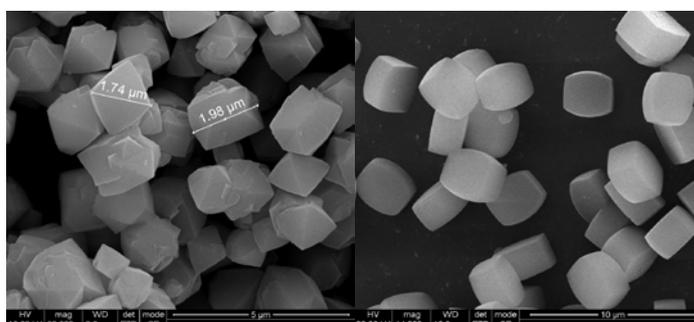


Ilustración 2: zeolita Y

Ilustración 3: ZSM-5

3.2.-Caracterización de los catalizadores

Como podemos ver en el apartado siguiente, los ensayos de actividad catalítica muestran que la zeolita Y-Pt tiene un comportamiento muy superior en la reacción de combustión de COV's que el del resto de catalizadores analizados. Es por ello que el interés del trabajo se centra en la zeolita Y y las ZSM-5, estructura que ha sido elegida para los trabajos de comparación, y por tanto solo estas estructuras han sido caracterizadas.

Los resultados de la cuantificación de Pt, mediante EAA, en los distintos catalizadores se muestra en la tabla 4, donde también se indica la cantidad de Pt máximo que puede ser intercambiado para cada una de las estructuras empleadas en este trabajo.

Tabla 4: concentración de Pt de los distintos catalizadores.

Catalizador	%Pt	%Pt _{máximo} intercambiable
ZSM-5 (Si/Al=100 - 0,80%Pt)	0,80	1,52
ZY (Si/Al=3 - 0,62%Pt)	0,62	32,58
ZY (Si/Al=3 - 1,18%Pt)	1,18	
ETS-10 (3,78%Pt)	3,78	41,11
ZBeta (Si/Al=12,5 - 3,54%Pt)	3,54	13,41
ZBeta (Si/Al=12,5 - 0,43%Pt)	0,43	

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización mediante adsorción de N₂ y XPS, donde puede apreciarse que el tamaño de poro de las zeolitas intercambiadas es muy similar al valor del soporte sin Pt y por tanto no hay obstrucción de los poros tras el intercambio.

Como consecuencia de los problemas mencionados en el apartado 3 respecto a la técnica de XPS para la determinación de Pt en zeolitas donde el contenido de Al es elevado [20], es complicado obtener información fiable.

Los resultados muestran relaciones Pt/Si muy similares para los catalizadores ZY-Pt(0,62%) y ZSM-5-Pt (0,80%) a pesar de haber realizado los intercambios iónicos con concentraciones muy diferentes (la concentración en el intercambio iónico con ZSM5 es 25 veces más concentrado que en el caso de la ZY). Esto refleja que el número de centros intercambiables en el soporte de ZY es muy superior, como se refleja además en el valor de Al/Si determinado por XPS (0,22, algo superior al valor teórico de 0,16 – No se ha podido determinar esta relación en el caso de las ZSM5 dado el bajo contenido en Al de la estructura y los problemas técnicos que presenta esta técnica, ya cometados).

La relación Pt/Si y Na/Si permiten establecer la relación Pt/Na de los catalizadores, que en el caso de la zeolita Y-Pt (0,62%) nos dice que el 12% de los átomos de Na⁺ han sido sustituidos por Pt²⁺. Este valor es muy superior al obtenido por absorción atómica, y nuevamente nos encontramos con la poca fiabilidad de los resultados, ya que para la concentración de Pt empleada en el intercambio este valor no es posible.

Tabla 5: caracterización de los catalizadores (BET, XPS).

Catalizador	BET (m ² /g)	V _{porosHK} (cm ³ /g)	XPS relaciones atómicas			Al/Si teórico
			Pt/Si	Al/Si	Na/Si	
ZY 0,62%Pt	836	0,31	0.0130	0.2200	0.1900	0,156
ZY 1,18%Pt	929	0,34	--	--	--	--
ZSM-5 0,80%Pt	405	0,15	0.0117	--	0.0027	0,01

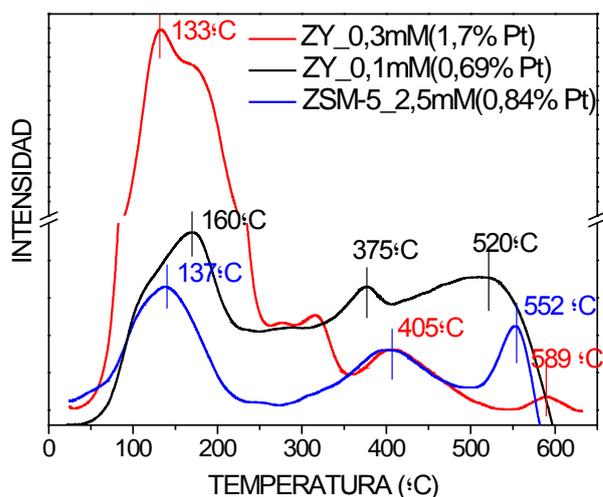


Figura 5: caracterización (TPR).

El análisis de TPR de la zeolita Y (figura 5) muestra varios picos en torno a 140°C, 400°C y 600°C que podrían asociarse a las diferentes posiciones de intercambio en la estructura.

Al no existir picos a temperaturas ambiente, podemos descartar la existencia de Pt en la superficie de la estructura microporosa.

En el caso de la zeolita Y,

el primer pico (el de menor temperatura) correspondería a la

reducción del Pt en forma oxidada situado en los “supercages” y los picos a temperaturas superiores, a los iones Pt²⁺ situados en posiciones menos accesibles, como por ejemplo las unidades estructurales sodalita. Este se produce cercano a los 140°C lo que concuerda con trabajos previos [21].

En la muestra de mayor concentración de intercambio todo el Pt parece estar situado dentro de los supercages, mientras que en el caso de la zeolita intercambiada con la disolución más diluida, algo de metal ha penetrado en los rincones menos accesibles de la estructura.

No obstante hay que reseñar que las temperaturas de reducción en los catalizadores de zeolita/Pt deben ser interpretados con cautela, ya que estas dependen de una serie de factores entre los que destacan las técnicas de preparación, la temperatura de calcinación y el tipo de soporte [22].

El catalizador ZSM5-Pt presenta 3 posiciones de intercambio (α , β , γ), de mayor a menor accesibilidad. Esto se corresponde con lo observado por otros autores en trabajos con Co²⁺ [23].

La dispersión del Pt medida mediante quimisorción de H₂ nos da valores comprendidos entre el 40-85% para los diversos catalizadores preparados para este trabajo. Se ha asumido una estequiometría 2:1 H/Pt para los cálculos.

No obstante, la quimisorción de H₂ ofrece en ocasiones resultados poco fiables cuando se comparan diferentes soportes, como muestra Ji et al. [24]. Un valor más fiable se ha obtenido

posteriormente mediante el examen de los catalizadores por TEM y midiendo la distribución del tamaño de partículas.

Se han realizado diversas fotografías de las muestras de los catalizadores preparados, donde se puede apreciar la pequeña distribución de tamaño de los clusters de Pt, con un tamaño medio de entre 1,2 y 1,5nm, en el caso de los catalizadores de ZY. La dispersión pues, parece bastante buena. Figura 6: a) ZSM5-Pt, b) ZY-Pt(0,3mM), c)) ZY-Pt(0,1mM)

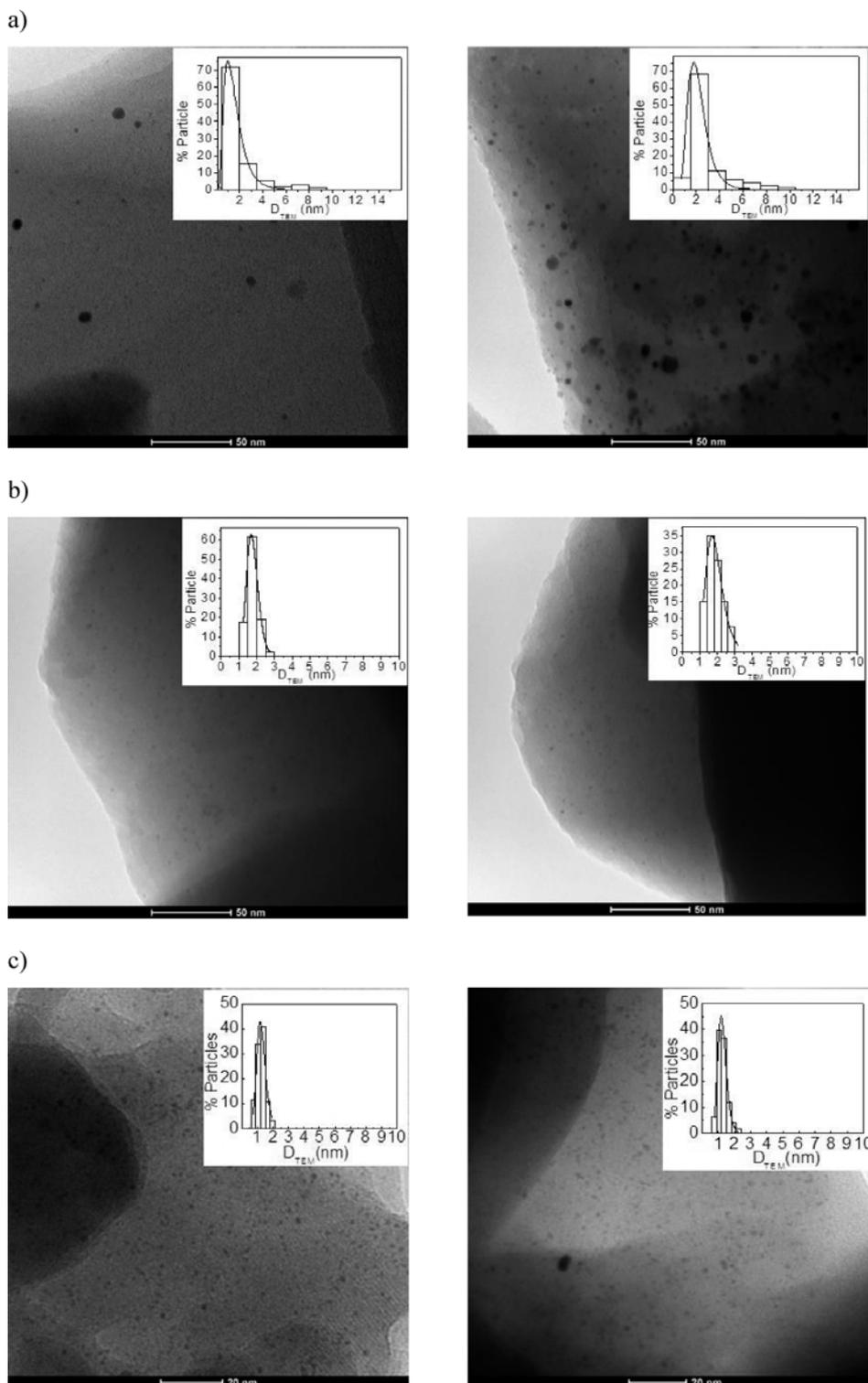


Figura 6: imágenes de TEM, a) ZSM5-Pt, b) ZY-Pt(0,3mM), c)) ZY-Pt(0,1mM).

Las imágenes de TEM muestran que en el catalizador preparado con ZSM5 como soporte la dispersión del Pt es mucho menor que en el caso de la zeolita Y.

3.2.1.-Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores en polvo se ha llevado a cabo en las condiciones descritas en el apartado 2.5.1 y los resultados pueden verse en la figura 7.

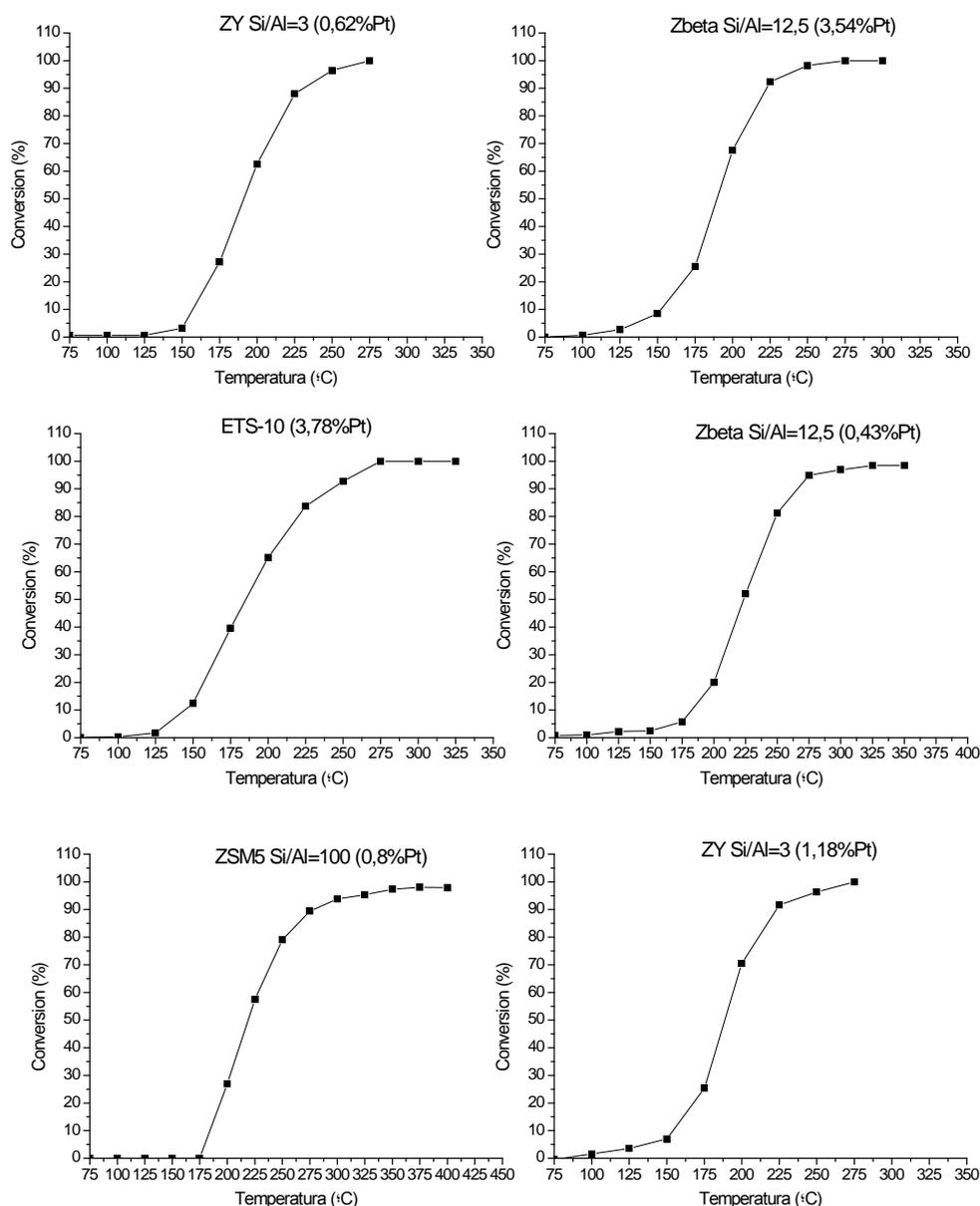


Figura 7: actividad catalítica de los distintos catalizadores.

En la tabla 7 se muestran las temperaturas a las que se alcanzan los valores de conversión del 50 y 90% ($T_{50\%}$ y $T_{90\%}$).

Se puede observar que el catalizar que mejor actua en la reacción de combustión de COV's es el de zeolita Y-Pt, teniendo en cuenta que su cantidad de Pt es menor que en el resto de catalizadores, exceptuando el ZBeta (Si/Al=12,5 - 0,43% Pt).

Los catalizadores ZBeta (Si/Al=12,5 - 3,54%Pt) y ETS-10 (3,78%Pt) muestran resultados, en el mejor de los casos, similares al del catalizador ZY (Si/Al=3 - 0,62%Pt), siendo la carga de Pt de este último muy inferior. Por ello han sido descartados para el estudio posterior con micro-reactores.

Tabla 6: resultados de los experimentos de actividad catalítica.

Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)
ZSM-5 (Si/Al=100 - 0,80%Pt)	219	278
ZY (Si/Al=3 - 0,62%Pt)	187	225
ZY (Si/Al=3 - 1,18%Pt)	189	224
ETS-10 (3,78%Pt)	185	241
ZBeta (Si/Al=12,5 - 3,54%Pt)	189	222
ZBeta (Si/Al=12,5 - 0,43%Pt)	222	270

El catalizador ZSM-5 (Si/Al=100 - 0,80%Pt) ha sido el elegido para servir de comparación con los catalizadores de ZY ya que su contenido en Pt es bastante similar.

De esa comparación (figura 8) se puede extraer que el catalizador ZY (Si/Al=3 - 0,62%Pt) muestra temperaturas de “lighth off” 30°C inferiores a las del catalizador ZSM-5 (Si/Al=100 - 0,80%Pt), lo que se puede explicar teniendo en cuenta su mayor superficie específica (836 vs 405 m²/g), su mayor tamaño de poro (0.74 vs 0.55 nm) y su mejor dispersión (según muestran las imágenes de HRTEM), teniendo en cuenta que el número de centros activos es muy superior, ya que su relación Al/Si es 15 veces mayor.

En la figura 9 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores ZY-Pt(0,62%) y ZSM-5-Pt (0,80%) para distintos valores de WHSV (weight hourly space velocity), donde se puede ver que el catalizador ZY-Pt(0,62%) es más activo tal y como se ha comentado anteriormente.

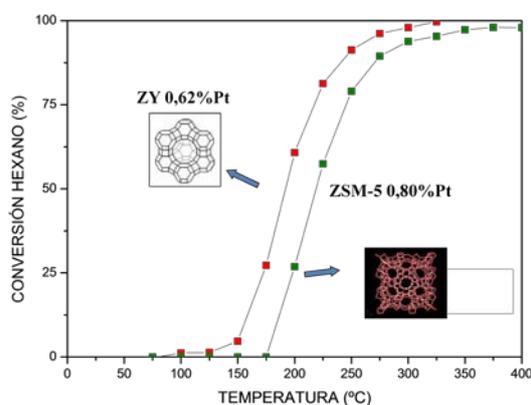


Figura 8: comparación ZY vs ZSM5

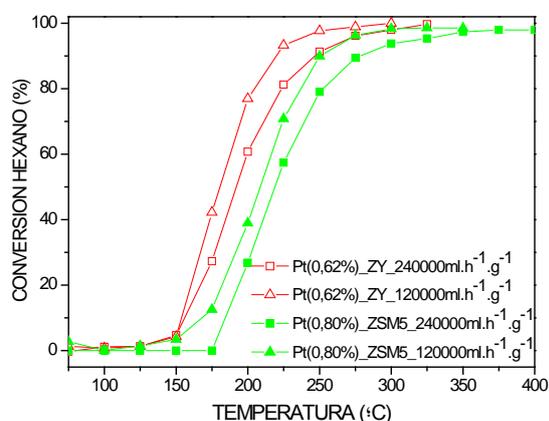


Figura 9: comparación a distintos WHSV.

3.3.- Caracterización de los micro-reactores

Las capas de zeolita resultantes sobre los microcanales de los micro-reactores se muestran en las imágenes de SEM de la figura 10.

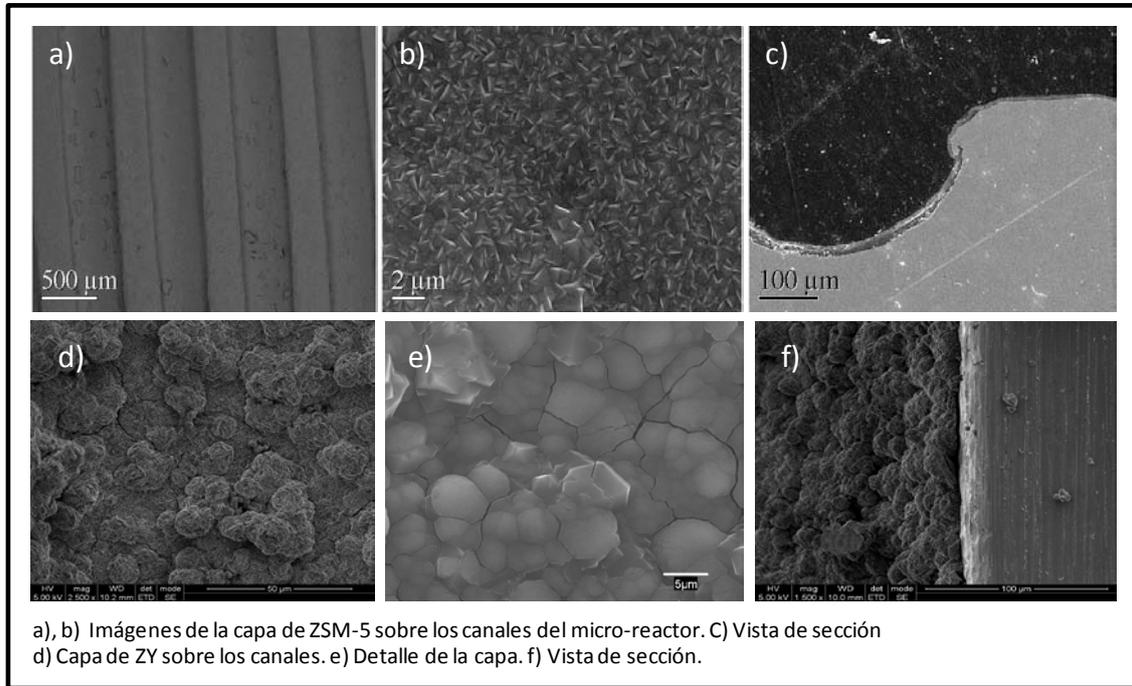


Figura 10: imágenes de SEM.

Puede verse en las imágenes que se han obtenido buenas capas de zeolitas, con un recubrimiento completo de la superficie de los canales. En el caso de la zeolita Y, se aprecia una red de grietas que atraviesa la capa (figura 10e), y que se ha observado que llega prácticamente al fondo de la capa. Estas grietas se cree que se forman durante la etapa de calcinación como consecuencia del estrés termomecánico. Sin embargo, su existencia parece ser beneficiosa en términos de comportamiento del reactor, ya que estas grietas proporcionan una ruta de acceso rápida al “bulk” de la capa zeolítica que de otra forma podría presentar una resistencia difusional significativa.

Exceptuando la existencia de estas grietas, la apariencia de la capa zeolítica es compacta y tiene un espesor de entre 10 y 20 micras.

3.3.1.- Actividad catalítica de los micro-reactores

A pesar de la complejidad que conlleva el proceso de preparación de los micro-reactores, dada la gran cantidad de etapas que tiene, el desarrollo de las capas de zeolita sobre los canales es altamente reproducible, como se muestra en la figura 11 donde se observa la combustión de n-hexano en dos micro-reactores diferentes recubiertos con ZY-Pt(0,3mM).

En ambos casos las curvas de combustión son muy similares con temperaturas de “light off” sobre 160°C.

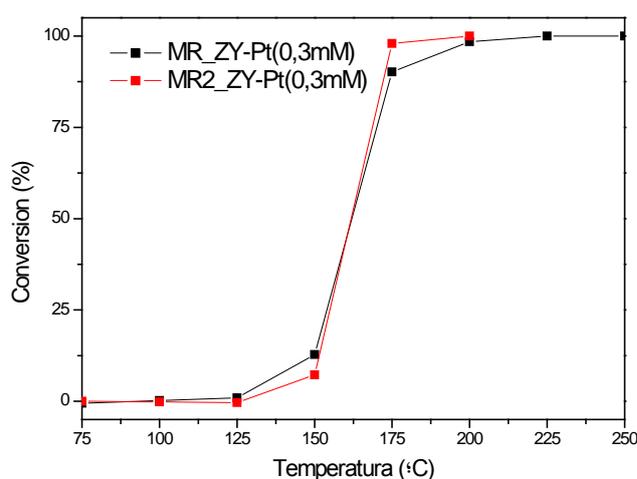


Figura 11: ensayo de reproducibilidad.

La figura 12 muestra los resultados obtenidos en la combustión de 200ppm de hexano para los micro-reactores de zeolita Y-Pt con distinta concentración de Pt (0,1mM y 0,3mM). La figura 13 muestra los resultados de la combustión de una mezcla de 100ppm de hexano y 100ppm de acetona para los mismos dos micro-reactores.

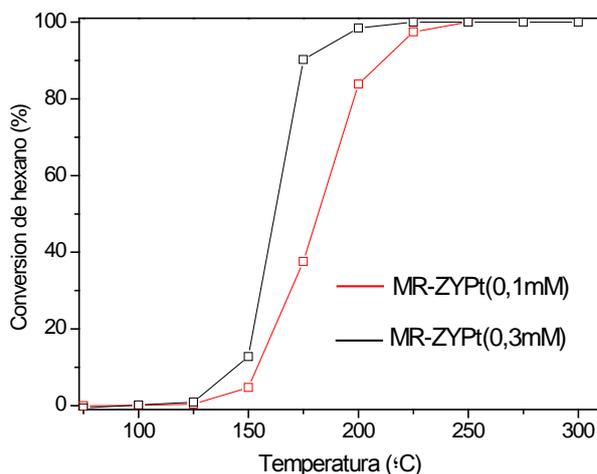


Figura 12: comparación entre MR de ZY.

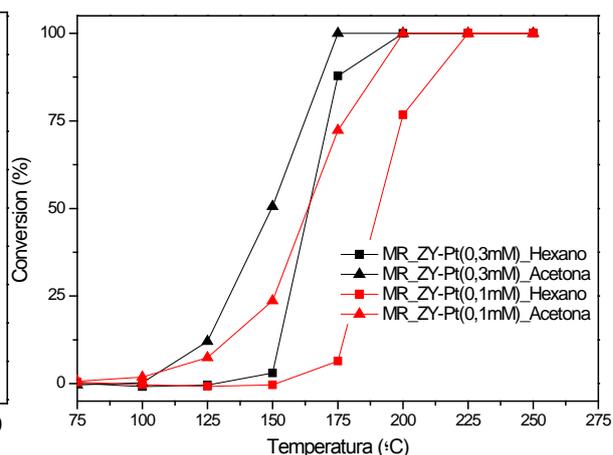


Figura 13: ensayos con mezclas

Todas las temperaturas correspondientes a las conversiones del 50 y 90%, tanto del hexano, como de la mezcla, aparecen en la tabla 8.

Tabla 7: resultados ensayos de combustión de mezclas.

Micro-reactores	T ₅₀	T ₉₀
MR-ZY-Pt(0.3mM)		
Hexano	161,9°C	172,9°C
Hexano (mezcla)	170,8°C	185,4°C
Acetona (mezcla)	152,2°C	165,8°C
MR-ZY-Pt(0.1mM)		
Hexano	182°C	212,2°C
Hexano (mezcla)	190,7°C	214,5°C
Acetona (mezcla)	163,8°C	194,2°C

En ambos micro-reactores puede verse que la combustión de acetona en las mezclas tiene preferencia y de hecho, la combustión de hexano parece incrementarse de forma significativa solo una vez que la conversión de acetona ha alcanzado valores elevados (en torno al 70%).

En las graficas de las figuras 12 y 13 se muestra que la temperatura de “light off” para el n-hexano en la mezcla es de 18 (MR-ZY-Pt(0.3mM)) y 27°C (MR-ZY-Pt(0.1mM)) mayores que para la acetona, y en ambos casos unos 9°C mayores que para el n-hexano cuando es el único VOC’s sometido a reacción. Este comportamiento puede ser explicado como resultado de una adsorción preferencial de la acetona en los centros activos de la zeolita Y durante la reacción de combustión en relación al n-hexano lo que se explica dada su mayor polaridad.

O'Malley y Hodnett [25] estudiaron la reactividad de una variedad de Voc's sobre Pt soportado en zeolitas Beta y establecieron el siguiente orden: alcoholes>aromáticos>cetona>ácidos carboxílicos>alcanos, con la rotura del enlace C-H como etapa limitante de la reacción de oxidación catalítica.

El micro-reactor de ZSM-5-Pt(2,5mM) no tiene un comportamiento tan bueno como en de zeolita Y y por tanto el estudio se centra en esta última estructura. No obstante, al comparar los resultados obtenidos entre los catalizadores ZSM-5-Pt(0,8%) y MR-ZSM-5-Pt(2,5mM) se aprecia una mejoría al trabajar con micro-reactores respecto al lecho fijo (ver figura 14).

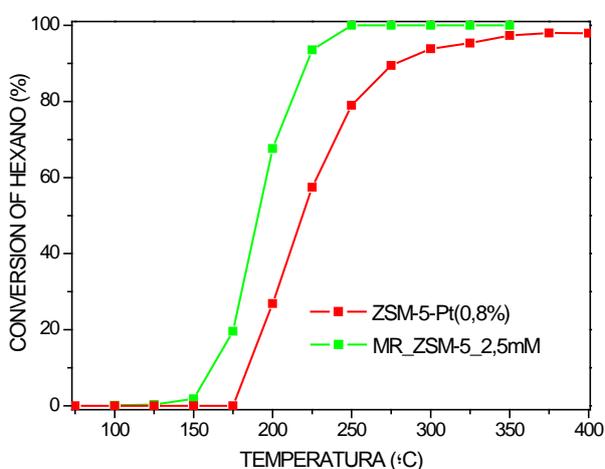


Figura 14: comparación ZSM5, lecho fijo vs MR

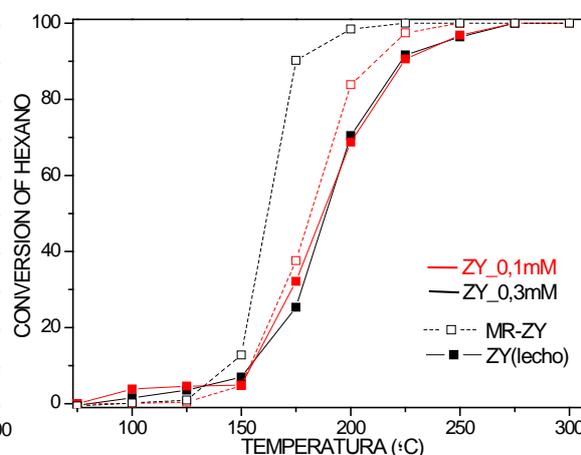


Figura 15: comparación ZY, lecho fijo vs MR

Lo mismo ocurre en el caso de los micro-reactores de zeolita Y, como puede apreciarse en la figura 15. Los valores de temperatura necesarios para alcanzar conversiones del 50 y 90% para ambos tipos de reactor y en las mismas condiciones de WHSP se pueden ver en la tabla 9.

Tabla 8: resultados de los ensayos lecho fijo vs MR.

Reactor - Catalizador	T₅₀	T₉₀
LF ZSM5-Pt	219°C	278°C
MR ZSM5-Pt	191°C	221°C
LF ZY-Pt(0.1)	187°C	225°C
MR ZY-Pt(0.1)	182°C	212°C
LF ZY-Pt(0.3)	189°C	223°C
MR-1 ZY-Pt(0.3)	162°C	175°C
MR-2 ZY-Pt(0.3)	162°C	173°C

Se puede observar que la temperatura en los microrreactores para cualquier tipo de catalizador son inferiores que su equivalente en lecho fijo.

Este es un resultado no esperado dado que en este caso, las ventajas ya conocidas de los micro-reactores sobre el lecho fijo (transferencia de masa mejorada y caminos de difusión más cortos) no son fácilmente aplicables, ya que se ha intentado realizar una comparación entre el lecho fijo y micro-reactor bajo tamaños comparables de diámetro de partícula y espesor de capa. Con este fin, en el reactor de lecho fijo, se han empleado partículas de zeolita tanto de ZSM-5-Pt como ZY-Pt con tamaños de en torno a 10 μm .

La pérdida de presión en un reactor de lecho fijo incrementa rápidamente al disminuir el tamaño de partícula. Por esto, las comparaciones entre el comportamiento de los reactores de lecho fijo y micro-reactores se realizan a menudo bajo condiciones intrínsecamente favorables para los micro-reactores: una película catalítica de 10-20 μm en los canales del micro-reactor es comparada con un reactor de lecho fijo cargado con partículas cuyos tamaños van desde decenas a cientos de micrometros. Esta es una comparación práctica válida dado que en la mayoría de los casos las consideraciones operacionales (carga, descarga, pérdida de presión) podrían hacer inviable el reducir las partículas a tamaños comparables con el espesor de la película catalítica.

Una posible explicación es que por su pequeño tamaño, las partículas del reactor de lecho fijo podrían comportarse de forma cohesiva (como un reactor de tipo sólido Geldart C), aumentando la aglomeración de partículas y los canales entre aglomerados. La distribución de flujo poco uniforme y el posible by-pass podrían disminuir el rendimiento de este reactor.

Otra posible explicación podría estar relacionada con las distintas distribuciones del Pt en el catalizador. Las partículas de catalizador en el lecho fijo están impregnadas en la disolución durante el intercambio iónico, y su pequeño tamaño garantiza una distribución constante del Pt. En los micro-reactores, sin embargo, la impregnación ocurre solamente por un lado, el de la película de zeolita ya depositada sobre los canales. Esto podría concentrar el Pt cerca de la superficie de la película, incrementando el contacto Pt-fase gaseosa. Para confirmar esta teoría se ha empleado la técnica de XPS para medir la concentración de átomos de Pt en la superficie de la película de zeolita y de las partículas después del intercambio iónico con la misma concentración de precursor de Pt en ambos casos (0,1 o 0,3mM). El resultado (tabla 8) muestra que la concentración de Pt en la superficie es significativamente mayor para la película catalítica del micro-reactor que para las partículas de catalizador del lecho fijo.

Medidas realizadas sobre la muestra MR-ZY-Pt(0.1) después de un ligero proceso de “etching”, revelan un descenso significativo del contenido de Pt, sugiriendo que el enriquecimiento de la película de zeolita tiene lugar principalmente en las regiones más externas.

Tabla 9: medida del Pt mediante XPS.

Muestra	[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ (mM)	Pt/Si	Al/Si	Na/Si
MR-1 ZY-Pt(0.3)	0.3	0.22	0.37	0.22
MR-2 ZY-Pt(0.3)		0.21	0.31	0.23
ZY-Pt(0.3)		0.038	0.21	0.17
MR ZY-Pt(0.1)	0.1	0.076	0.34	0.25
MR ZY-Pt(0.1) *		0.063	0.38	0.25
ZY-Pt(0.1)		0.013	0.22	0.19

**Muestra sometida al proceso de Etching*

4.-Conclusiones

Los micro-reactores recubiertos de zeolita son contactores altamente eficientes para la combustión de VOC's (n-hexano y acetona) , dando temperaturas de “light off” entre 150-190°C, dependiendo del soporte para el catalizador empleado y de la carga de Pt. Los mejores resultados han sido obtenidos con el micro-reactor de zeolita Y-Pt, donde la temperatura de “light off” para la acetona fueron de 152°C a WHSV de 240.000ml·g⁻¹·h⁻¹.

La dispersión del Pt en los catalizadores ZY-Pt(0.3mM) fué excelente, con cluster de tamaños ligeramente superiores a 1nm, y con un procedimiento de preparación que podría ser reproducido perfectamente, con distintos micro-reactores obteniendo el mismo comportamiento.

Los micro-reactores han superado claramente a los reactores de lecho fijo para todos los catalizadores y para todas las cargas de Pt que se han probado. La razón de este rendimiento superior considerando que el espesor de la película catalítica (micro-reactores) y los diámetros de partícula (lecho fijo) son similares está todavía siendo investigado. Los análisis de XPS sugieren que el enriquecimiento en Pt de la superficie de la película catalítica en los micro-reactores puede jugar un papel importante en la mejora observada.

Capítulo 2

5.-Aplicación de radiación microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas cuya longitud está entre 1 m y 1 mm (frecuencias de 300MHz a 300 GHz), lo que las coloca entre las ondas de radio y la radiación infrarroja. Los efectos de calentamiento sobre los materiales de interés en este proyecto (catalizadores sólidos, reactantes líquidos o gaseosos) se deben fundamentalmente a dos fenómenos [26]: la polarización dieléctrica, que disipa energía a partir del movimiento de portadores de carga fijos (dipolos, defectos puntuales), y las pérdidas óhmicas que se inducen en materiales con portadores de carga móviles (electrones o iones).

La capacidad de las microondas para calentar eficazmente se descubrió accidentalmente en la Universidad de Birmingham por parte de investigadores que buscaban un sistema mejorado de radar durante la segunda guerra mundial. En los años 50 del siglo pasado se produjeron los primeros microondas comerciales en los EE.UU., pero no es hasta finales de la década de 1970 cuando se producen magnetrones de forma masiva y barata y la disponibilidad comercial de los hornos de microondas se generaliza.

El calentamiento por microondas es de naturaleza volumétrica, es decir, la potencia suministrada se disipa directamente dentro del volumen irradiado, interaccionando con los elementos susceptibles. La penetración de las microondas (definida como la distancia a la que la intensidad se reduce en un 37%) varía ampliamente dependiendo del tipo de material: por ejemplo, a 25 °C y 2,45 GHz es de sólo 1.4cm para el agua, pero alcanza valores de 160m para cuarzo [27]. Comparado con el calentamiento en un horno convencional, (donde el calor se transfiere a través de la superficie externa del volumen calentado y desde ahí hacia el interior por convección, conducción y/o radiación) el calentamiento por microondas conduce a: i) mayores velocidades de calentamiento; ii) calentamiento selectivo de los elementos susceptibles a la radiación de microondas; iii) inversión de los perfiles de temperatura convencionales: el calentamiento por microondas produce mayores temperaturas en el interior a diferencia del calentamiento convencional que proporciona perfiles de temperatura decrecientes hacia el interior del volumen calefactado. Estas características peculiares, proporcionan oportunidades altamente interesantes desde el punto de vista de la ingeniería de reactores, como se explica más adelante.

En la década de los 80 se despertó el interés por la aplicación de microondas como fuente de energía para activar y mantener reacciones químicas. Las primeras patentes [28, 29] se refieren a reacciones en fase gas (destrucción de contaminantes, conversión de metano), pero en años posteriores la mayor parte del esfuerzo investigador se centra en reacciones en fase líquida, de forma especial en la síntesis de productos orgánicos (ver p.ej. las revisiones [27, 30]), donde el uso de microondas a menudo conduce a nuevas rutas más eficaces. Así, la utilización de microondas ha permitido abordar diversas síntesis de librerías de compuestos orgánicos, con especial incidencia en péptidos y otras moléculas con actividad biológica (ver ejemplos recientes en [31, 32]). También se han utilizado las microondas en síntesis de materiales cuando los procedimientos convencionales resultaban lentos o costosos (como ocurre a menudo, por ejemplo, en la síntesis de zeolitas).

Las nuevas posibilidades que el calentamiento por microondas aporta, han hecho que el interés por el tema crezca de forma exponencial: de unos 503 artículos publicados en 1993 [33]

se ha pasado a unos 3500 a finales del año 2005 [30]. La aplicación de microondas a la síntesis química se describe ampliamente en la obra de Loupy [34], que puede considerarse una auténtica enciclopedia del tema. En contraste con la fuerte actividad en fase líquida, el campo de las reacciones en fase gas está mucho menos explorado, y sólo un 5% de los trabajos que utilizan microondas en reactores químicos están dedicados a procesos en fase gas. Esto es así porque, considerando la energía absorbida por unidad de volumen del reactor, los gases y vapores interaccionan débilmente con las microondas, en comparación con las mismas moléculas. Por tanto, procesar moléculas gaseosas requerirá condiciones diferentes de las utilizadas para la fase líquida. Una posibilidad, que no se aborda en esta Memoria, es utilizar un diseño que permita obtener una alta concentración de energía, como ocurre con los procesos que generan plasmas de microondas (ver p.ej. [35, 36] como ejemplos recientes). Alternativamente, puede optarse por la utilización de una fase sólida capaz de adsorber moléculas de la fase gas y que además presenta componentes susceptibles a las microondas. Este es el caso de numerosas aplicaciones medioambientales (ver por ejemplo la revisión [37]) donde un adsorbente sólido se emplea para retener un contaminante y después se irradia por microondas para producir la desorción, aprovechando la capacidad de calentamiento directo del sólido. Finalmente, otro gran grupo de aplicaciones utiliza catalizadores susceptibles a las microondas para procesar moléculas gaseosas. En esta línea se enmarca el presente proyecto, y por tanto los antecedentes específicos se describen con más detalle a continuación.

5.1.-Conversión catalítica de mezclas gaseosas utilizando microondas

Numerosos catalizadores son capaces de absorber radiación de microondas a las frecuencias habituales (2,45 GHz) y a las temperaturas de interés en reacciones químicas de fase gas. Las microondas se han utilizado en la preparación y/o modificación de catalizadores [p. ej. 33, 38-39] obteniéndose a menudo sólidos con propiedades texturales y catalíticas marcadamente distintas a los preparados por métodos convencionales. Sin embargo, los resultados más interesantes en este campo se han obtenido no en la preparación, sino en la utilización de catalizadores absorbentes de microondas. Con frecuencia, en los reactores catalíticos calentados por microondas se observan una o más de las siguientes características: i) Mayor conversión que la que puede obtenerse en un reactor convencional trabajando a la misma temperatura de fase gas (o, de forma equivalente, una reducción de las temperaturas de fase gas necesarias para alcanzar una conversión dada) [p.ej. 40-45]. ii) Diferente distribución de productos, a menudo con mayor selectividad [p.ej. 42, 46-47]. iii) Desplazamientos aparentes del equilibrio termodinámico en relación a las temperaturas de fase gas [p.ej. 42,44]. iv) Mayor resistencia a la desactivación, o posibilidad de regeneración “in situ” promocionada por las microondas [p.ej. 41, 43,48]. Los catalizadores de los estudios anteriores son muy variados (metales, óxidos metálicos, zeolitas), al igual que las reacciones involucradas (descomposiciones de hidrocarburos, isomerizaciones, acoplamiento oxidativo de metano, reducción de óxidos de nitrógeno, reformado de metano...).

Los cambios introducidos por el uso de microondas son tan llamativos que llegó a invocarse un “efecto de microondas” por el que la radiación interaccionaría directamente con los reactantes para producir efectos moleculares. No obstante, esta explicación puede descartarse ya que la energía de los fotones de microondas (en torno a 1 J/mol) es insuficiente para la iniciación de reacciones. De hecho, como se ha puesto de manifiesto en varias revisiones del tema [26, 49], todos los efectos observados pueden explicarse si se admite la existencia de puntos calientes en el reactor, consecuencia del calentamiento directo de la fase sólida junto con una limitación a la transferencia de calor hacia la fase gas. Las diferencias de temperatura en

reactores calentados por microondas pueden ser muy considerables. Se han medido [50] gradientes radiales de temperatura de 60 °C en un reactor de 0,9 cm de radio, y diferencias de temperatura entre el catalizador y la fase gas de entre 100 y 200 °C [44] en la descomposición de H₂S. En este proyecto se explotarán las variaciones de temperatura características del calentamiento por microondas para obtener ahorros energéticos y/o mejoras en la selectividad a productos intermedios.

6.-Sistema experimental: microondas.

6.1.-Equipo de microondas

El aparato de microondas que se va a emplear en este trabajo es un CEM discover 1 que trabaja a 2,45 GHz y ofrece una potencia máxima de 300±10W. (Ilustración 3).



Ilustración 4: CEM discover 1.

Este es un equipo de microondas monomodal, con una cavidad central de 10cm de altura y 7,5 cm de diámetro donde se introduce la muestra.

El equipo puede controlar la temperatura mediante dos sistemas de forma individual:

- *Sistema de Control de Temperatura de IR* : Este sistema de control de la temperatura utiliza un sensor sin contacto infrarrojo para medir la temperatura. Está situado debajo de la cavidad del microondas y mide la temperatura en el fondo del recipiente. El sensor es independiente del volumen del recipiente y se utiliza en un loop de retroalimentación con el ordenador de a bordo para controlar la subida de la temperatura y el punto de control de la muestra. La temperatura se puede programar de 25 a 250°C.

- *Sistema de Control de Temperatura de Fibra Óptica*: Este sistema de control de temperatura opcional, para utilizar con grandes volúmenes, aplicaciones en recipientes abiertos, utiliza una sonda de fibra óptica para medir la temperatura y controlar la muestra. Ésta es una técnica de medición “agresiva” y por este motivo requiere un acceso al recipiente de reacción desde un entorno externo. La temperatura se puede programar de 25 a 250°C.

No obstante, si se quiere trabajar con ambas sondas de forma simultánea, es la sonda IR la única que puede controlar la temperatura, debido a las características del equipo.

En el anexo 9.3 se detalla el funcionamiento de ambas sondas de temperatura y se comentan los problemas que plantean cada una de ellas a la hora de emplearlas en nuestro sistema.

Antes de comenzar a utilizar el equipo de microondas ha sido necesario hacer un estudio de la homogeneidad de la radiación dentro de la cavidad del aparato. Este estudio se ha realizado de la siguiente manera:

Se han establecido 10 puntos de medida de temperatura dentro de la cavidad de microondas (ver figura 16), 5 de ellos en el fondo de la misma, y otros 5 situados a 2cm de

altura. Estos puntos están situados en un diámetro de 6cm con respecto al centro de la cavidad. Se ha colocado un pequeño recipiente lleno de tolueno (dado su alto punto de ebullición y su bajo valor de factor de disipación) en cada una de las posiciones y se ha irradiado con microondas durante 30 min a 10W. La temperatura se ha medido con el sensor de fibra óptica y los resultados muestran 3 puntos (puntos 1, 3 y 7) que se alejan del valor medio de temperatura obtenido.

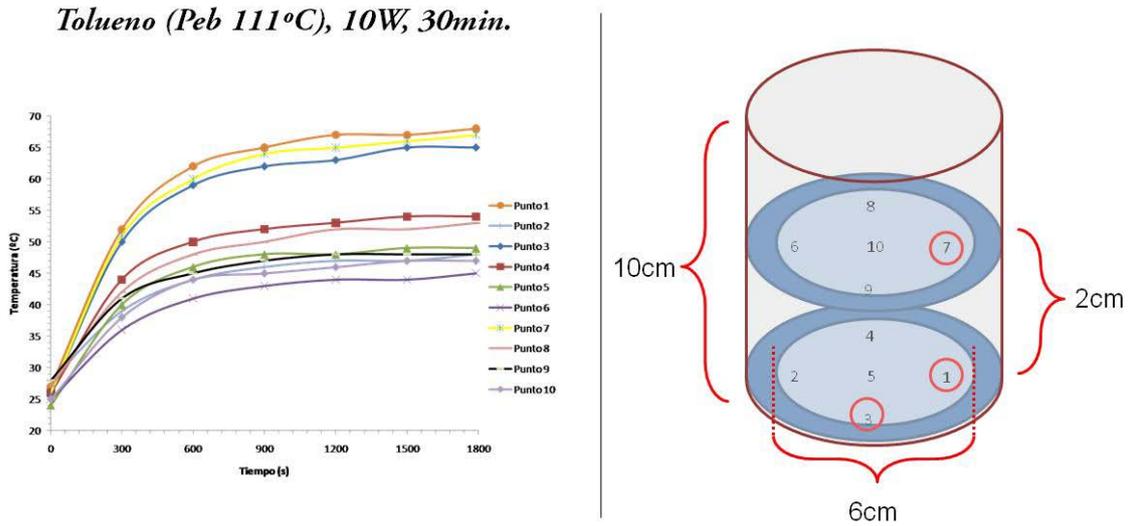
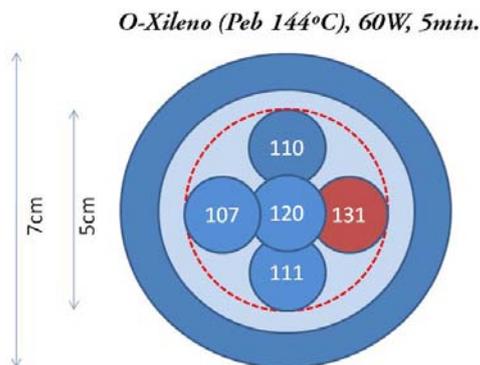


Figura 16: ensayo de homogeneidad de la cavidad de microondas.

Este experimento se ha repetido en un diámetro de 5cm respecto al centro del vaso ya que es la zona que el fabricante afirma es monomodal, pero en lugar de emplear tolueno, se ha empleado o-Xileno (por su menor factor de disipación y mayor punto de ebullición) para poder trabajar a 60W, durante 5 minutos en cada punto. Los resultados muestran que la zona central de la cavidad (5cm de diámetro internos) es la más homogénea (en la figura 17 se muestran los valores de temperatura obtenidos en cada punto).



Esta zona es la que se empleará para trabajar posteriormente, ya que solo la zona correspondiente al punto 1 sigue dando valores más elevados de temperatura, que se cree

Figura 17: homogeneidad de la zona central de la cavidad.

es debido a su menor distancia con el magnetrón del microondas.

También ha sido necesario comprobar la homogeneidad de la cavidad del microondas en dirección vertical. Para ello se ha empleado un capilar de cuarzo como el descrito en el apartado 7.2. El capilar se coloca de forma vertical en el fondo de la cavidad (punto 0) y se somete a radiación microondas. Una vez se alcanza la temperatura de equilibrio se realiza un perfil de temperatura desplazando la fibra óptica a lo largo del capilar, manteniendo el microondas en funcionamiento.

Los resultados se muestran en la figura 18, donde se puede apreciar que en los primeros 3cm de capilar la temperatura se mantiene prácticamente constante, pero desciende de forma pronunciada en la zona superior.

Es la zona inferior de la cavidad del microondas la más homogénea, y esta homogeneidad se reduce drásticamente al acercarnos al borde superior de la misma.

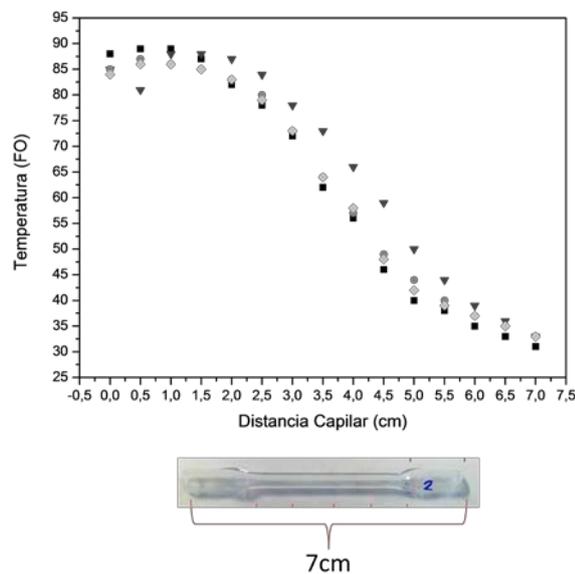


Figura 18: homogeneidad vertical de la cavidad.

Podemos extraer de estos experimentos que la zona homogénea de la cavidad del microondas es la situada en los 5cm de diámetro centrales y los 3 cm inferiores respecto al fondo de la cavidad.

6.2.-Materiales adecuados para trabajar con microondas

Con la radiación de microondas la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas. La propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') y la constante dieléctrica (ϵ'). Su cociente ($\epsilon''/\epsilon' = \tan\delta$) es el denominado factor de disipación; valores grandes de este parámetro indican una buena susceptibilidad a la energía de microondas (ver ilustración 5). Como guía general, compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben pobremente la radiación de microondas. [51]

Es necesario encontrar un material que no absorba radiación microondas con el que fabricar los micro-reactores que serán empleados para realizar este estudio. La dificultad para encontrar valores tanto de constante dieléctrica como de pérdida dieléctrica para algunos materiales nos ha obligado a realizar pruebas de calentamiento para escoger un material adecuado.

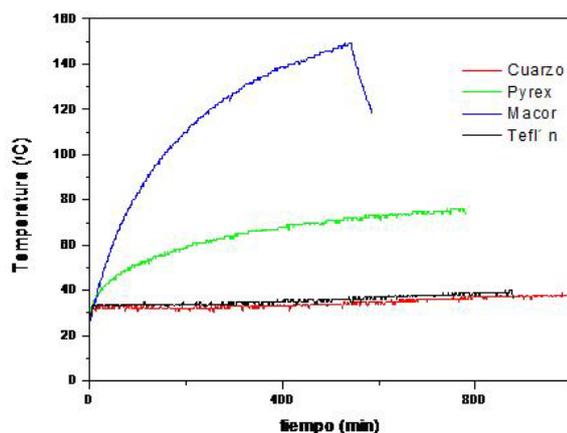
Solvent (bp °C)	Dielectric Constant (ϵ')	Solvent	Tan δ	Solvent	Dielectric Loss (ϵ'')
Water (100)	80.4	Ethylene Glycol	1.350	Ethylene Glycol	49.950
Formic Acid (100)	58.5	Ethanol	.941	Formic Acid	42.237
DMSO (189)	45.0	DMSO	.825	DMSO	37.125
DMF (153)	37.7	2-Propanol	.799	Ethanol	22.866
Acetonitrile (82)	37.5	1-Propanol	.757	Methanol	21.483
Ethylene Glycol (197)	37.0	Formic Acid	.722	Nitrobenzene	20.497
Nitromethane (101)	36.0	Methanol	.659	1-Propanol	15.216
Nitrobenzene (202)	34.8	Nitrobenzene	.589	2-Propanol	14.622
Methanol (65)	32.6	1-Butanol	.571	Water	9.889
NMP (215)	32.2	Isobutanol	.522	1-Butanol	9.764
Ethanol (78)	24.3	2-Butanol	.447	NMP	8.855
Acetone (56)	20.7	2-Methoxyethanol	.410	Isobutanol	8.248
1-Propanol (97)	20.1	<i>o</i> -Dichlorobenzene	.280	2-Butanol	7.063
MEK (80)	18.5	NMP	.275	2-Methoxyethanol	6.929
2-Propanol (82)	18.3	Acetic Acid	.174	DMF	6.070
1-Butanol (118)	17.1	DMF	.161	<i>o</i> -Dichlorobenzene	2.772
2-Methoxyethanol (124)	16.9	1,2-Dichloroethane	.127	Acetonitrile	2.325
2-Butanol (100)	15.8	Water	.123	Nitromethane	2.304
Isobutanol (108)	15.8	Chlorobenzene	.101	MEK	1.462
1,2-Dichloroethane (83)	10.4	Chloroform	.091	1,2-Dichloroethane	1.321
<i>o</i> -Dichlorobenzene (180)	9.9	MEK	.079	Acetone	1.118
Dichloromethane (40)	9.1	Nitromethane	.064	Acetic Acid	1.079
THF (66)	7.4	Acetonitrile	.062	Chloroform	0.437
Acetic Acid (113)	6.2	Ethyl Acetate	.059	Dichloromethane	0.382
Ethyl Acetate (77)	6.0	Acetone	.054	Ethyl Acetate	0.354
Chloroform (61)	4.8	THF	.047	THF	0.348
Chlorobenzene (132)	2.6	Dichloromethane	.042	Chlorobenzene	0.263
<i>o</i> -Xylene (144)	2.6	Toluene	.040	Toluene	0.096
Toluene (111)	2.4	Hexane	.020	<i>o</i> -Xylene	0.047
Hexane (69)	1.9	<i>o</i> -Xylene	.018	Hexane	0.038

Ilustración 5: tabla de disolventes.

6.2.1.-Ensayos de calentamiento de materiales en microondas

Se han probado diversos materiales para ver su comportamiento bajo radiación microondas (macor, teflón, obleas de silicio, vidrio, cuarzo) y los mejores resultados se han dado para el cuarzo y para el teflón. Dado que este último es un material muy inerte químicamente, y por tanto es difícil trabajar sobre el, se ha escogido el cuarzo como material con el que fabricar el soporte para el catalizador.

La figura 19 muestra los resultados obtenidos para algunos de estos materiales al someterlos a radiación microondas (60W), durante varios minutos, los necesarios hasta que la temperatura se estabilice en un valor constante. El Macor se ha retirado antes de tiempo por las altas temperaturas que alcanza en poco tiempo.



Temperaturas

Tiempo (s)	Cuarzo	Pyrex	Macor	Teflón
60	32	47	67	33
120	33	54	90	34
300	33	64	127	33
580	35	73	127	37
760	36	76		39

Figura 19: rampas de calentamiento bajo radiación microondas.

Las diferencias de temperatura alcanzadas por el Macor respecto al Pyrex o al cuarzo se pueden explicar, teniendo en cuenta que todos ellos son cristalinos, atendiendo a las distintas composiciones químicas de los mismos, ya que el Macor tiene cantidades de metal muy elevadas, 16% en peso de Al y 17% de Mg, frente al 1% de Al que tiene el vidrio.

Los primeros estudios se están realizando con unos capilares de cuarzo (ilustración 6), que tienen 1.6mm de diámetro y 7 cm de longitud, de los cuales solo los 4cm del centro son aprovechables, ya que los extremos son más anchos para poder acoplar el capilar a las tuberías de nylon por las que circularán los gases.

Los capilares van a ser sembrados para después realizar una síntesis hidrotermal con crecimiento secundario siguiendo los pasos empleados en la preparación de los microreactores del capítulo 1, después se realizará el intercambio y la etapa de calcinación.

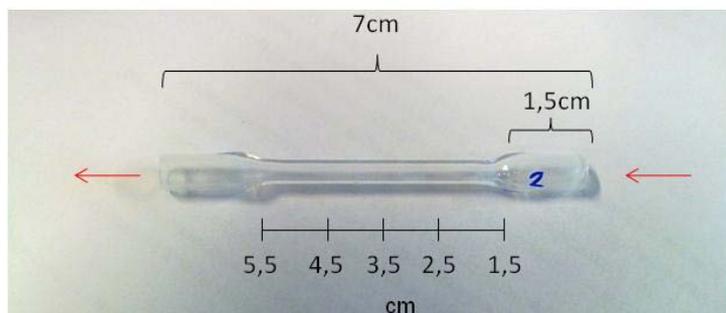


Ilustración 6: capilar de cuarzo.

6.2.2.-Absorción de radiación microondas: calorímetro

Con el fin de determinar la cantidad de radiación microondas que absorben los materiales con los que vamos a trabajar, se ha fabricado un calorímetro de cuarzo, del que se va a calcular la constante de agua (K) o del disolvente empleado [52], para después poder calcular el calor absorbido tanto por la zeolita como por la zeolita cargada de Pt.

El procedimiento se muestra en la figura 16.

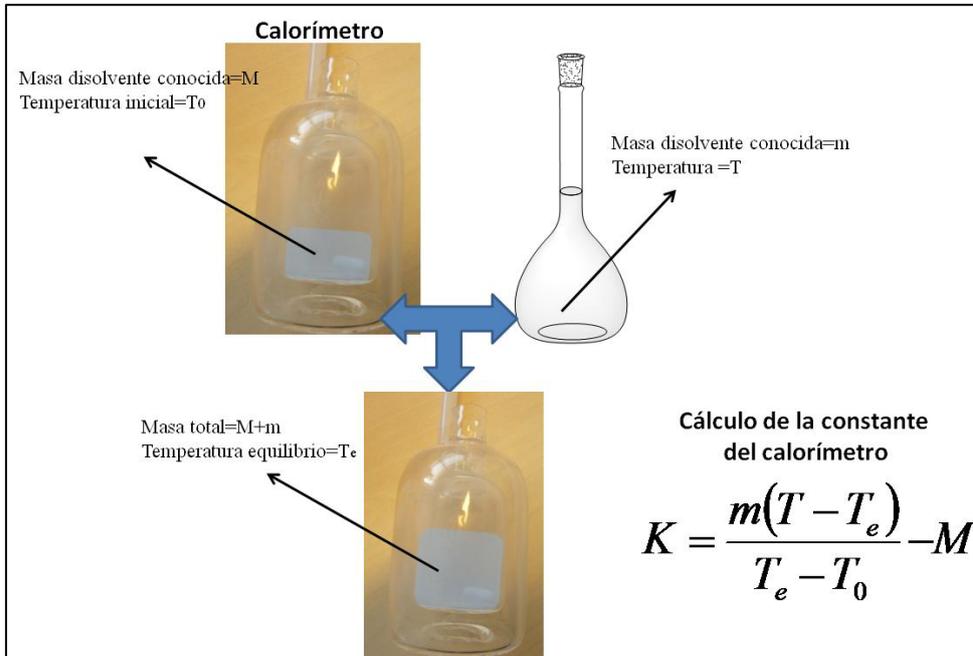


Figura 20: esquema del trabajo con el calorímetro.

Conocida la constante del calorímetro, podemos medir el calor absorbido por los sólidos. Se introduce en un sistema adiabático (calorímetro) una cantidad de agua (o del disolvente deseado) de masa M a temperatura ambiente. Añadimos una muestra del sólido a estudiar, de masa m y calor específico c , a una temperatura T_1 , el sistema constituido por el agua, el calorímetro y la muestra son sometidos a radiación microondas hasta alcanzar un estado de equilibrio térmico a la temperatura T_2 . Esta evolución se realiza a presión constante (P atmosférica) y sin intercambio de calor con el exterior (sistema adiabático), por lo que, $Q_{\text{absorbido}} = Q_{\text{suministrado}}$ pudiendo plantear las ecuaciones siguientes:

$$Q_{\text{absorbido1}} \text{ por el agua (dte)} = M \cdot c_0 \cdot (T_2 - T_0)$$

$$Q_{\text{absorbido2}} \text{ por el calorímetro} = K \cdot c_0 \cdot (T_2 - T_0)$$

$$Q_{\text{absorbido3}} \text{ por la muestra} = m \cdot c \cdot (T_1 - T_2)$$

$$Q_{\text{suministrado microondas}} = Q_{\text{absorbido1}} + Q_{\text{absorbido2}} + Q_{\text{absorbido3}}$$

Siendo:

M = masa de agua introducida en el calorímetro.

m = masa de la muestra metálica a estudiar.

K = equivalente en agua del calorímetro.

c_0 = calor específico del agua ($1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$)

c = calor específico del metal.

T_0 = temperatura inicial del sistema agua-calorímetro.

T_1 = temperatura inicial de la muestra metálica.

T_2 = temperatura final de equilibrio del sistema agua-calorímetro-muestra.

Para calcular la absorción de la zeolita y de la zeolita con Pt, lo ideal es emplear un disolvente de bajo factor de disipación para evitar que la mayor parte de la radiación la absorba dicho disolvente.

Además trabajar con agua presenta el problema de que llega a la temperatura de ebullición en muy poco tiempo incluso trabajando a baja potencia y la pérdida de masa consecuente impide emplearla como disolvente para trabajar con el calorímetro.

Las primeras pruebas se han realizado con 20ml de hexano y tolueno como disolventes pero al intentar calcular la constante del calorímetro para estos disolventes se ha observado la aparición de un plasma en la zona de vacío del calorímetro.

La explicación puede ser la siguiente:

Bajo el campo magnético del magnetrón del microondas, en las paredes de cuarzo que mantienen el vacío se genera una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial hace que los electrones emitidos desde el cátodo exciten las moléculas del gas (unos pocos mTorr) que queda en la zona de vacío ionizándolas. La radiación microondas evita que las moléculas de gas ionizadas puedan volver a su estado de reposo y mantiene el plasma de forma indefinida.

Cuando el calorímetro está lleno de un líquido que absorbe mucho la radiación microondas como por ejemplo el agua, no se genera plasma, ya que la radiación la absorbe el agua mayoritariamente. Al trabajar con disolventes que apenas absorben la radiación microondas, el plasma se genera igual que si trabajamos con el calorímetro vacío ya que es el aire el que acaba absorbiendo la radiación.

6.3.-Preparación del soporte para el catalizador

Una vez escogido el material adecuado para trabajar bajo micro-ondas, es necesario repetir el proceso empleado en el capítulo 1 apartado 2, donde se describen los geles empleados para preparar tanto las semillas de zeolita como la capa que ha de recubrir el material elegido y las condiciones de síntesis, de intercambio iónico y de la etapa final de calcinación.

6.3.1.-Obtención de los cristales de siembra

La zeolita seleccionada como soporte para el catalizador ha sido la zeolita Y, debido a los resultados obtenidos previamente en el trabajo con micro-reactores con calentamiento convencional (ver capítulo 1 apartado 3.2.1.).

Se han preparado dos tipos de cristales de siembra:

1.-Cristales de siembra empleados en el caso de los micro-reactores, visto en el capítulo 1 apartado 2.4.1.

2.-Procedimiento reportado por Mintova [53]. Consiste en preparar un gel de composición: $0.65\text{Na}_2\text{O}/2.2(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/4\text{SiO}_2/228\text{H}_2\text{O}$. Los reactivos que se han utilizado en esta síntesis son: Ludox SM-30, NaOH(99%, Merck), TEAOH(35% en agua, Aldrich), isopropóxido de aluminio (98%, Aldrich) y agua destilada.

La preparación del gel se realiza en dos pasos: por un lado se mezcla el ludox con la mitad de la cantidad de agua total a emplear, y por otro se disuelve, en la otra mitad de agua, el isopropóxido de aluminio y el TMAOH. Cuando el isopropóxido de aluminio esta completamente disuelto se mezclan ambas disoluciones y se mantiene en agitación hasta obtener una disolución transparente.

Una vez preparado el gel, se lleva a reflujo a 100°C durante 50 horas. Los cristales obtenidos son separados por centrifugación a 22000rpm en ciclos de 40 minutos hasta obtener un pH en las aguas de lavado de 9.

Ahora es necesario eliminar el agente director de la estructura (TMAOH) mediante una etapa de calcinación, similar a la empleada para ZSM-5 en el capítulo 1 apartado 2.2.

Los cristales de siembra preparados según el procedimiento 1 son de 400nm de tamaño y no proporcionan una buena siembra. La solución pasó por preparar cristales más pequeños (ver figura 21) como los obtenidos por el procedimiento 2.

Los cristales obtenidos mediante el procedimiento de Mintova son de un tamaño de 30nm, tal y como muestran las técnicas de XRD, DLS y TEM.

El XRD (ver figura 22b) muestra que los cristales sintetizados son de zeolita Y, y las imágenes de TEM muestran que la mayor parte de los cristales de siembra son de 30nm (ver figura 22a).

La técnica DLS nos dice que tenemos dos poblaciones (figura 23), pero si nos fijamos en el diagrama de barras en número, vemos que los cristales de 200nm son muy pocos.

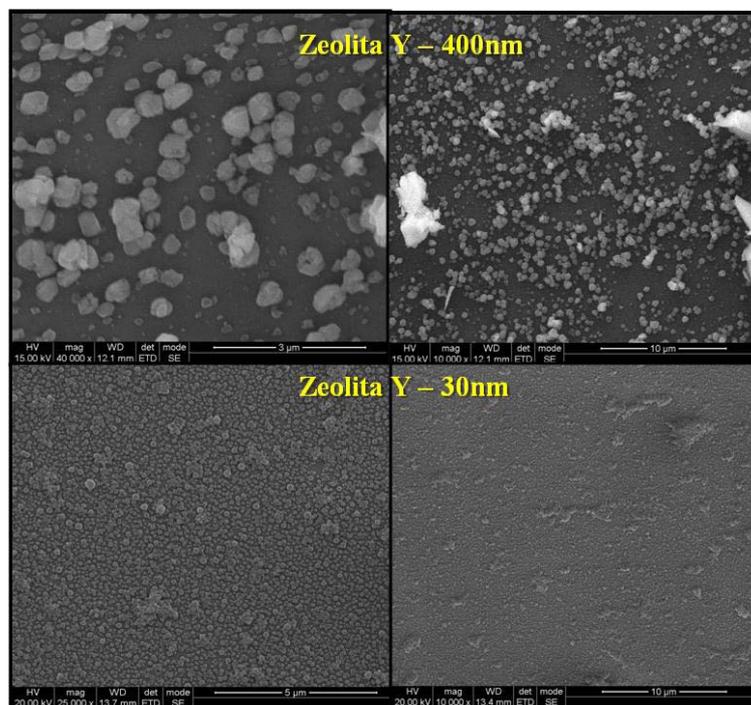


Figura 21: siembra de capilares.

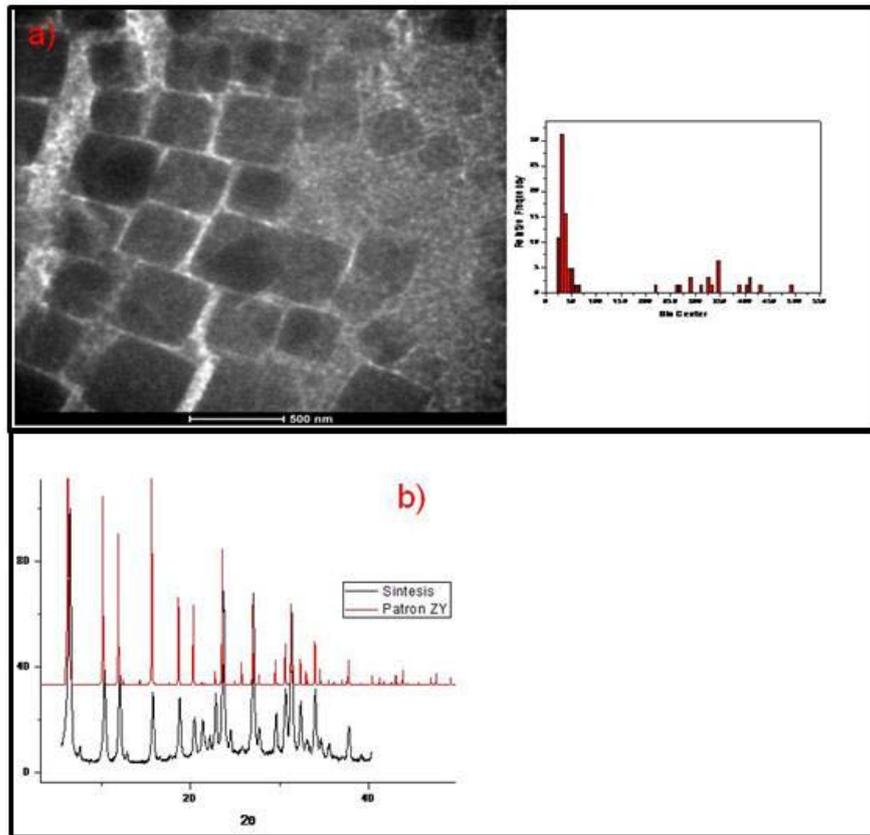


Figura 22: a) imagen TEM semillas, b)XRD semillas.

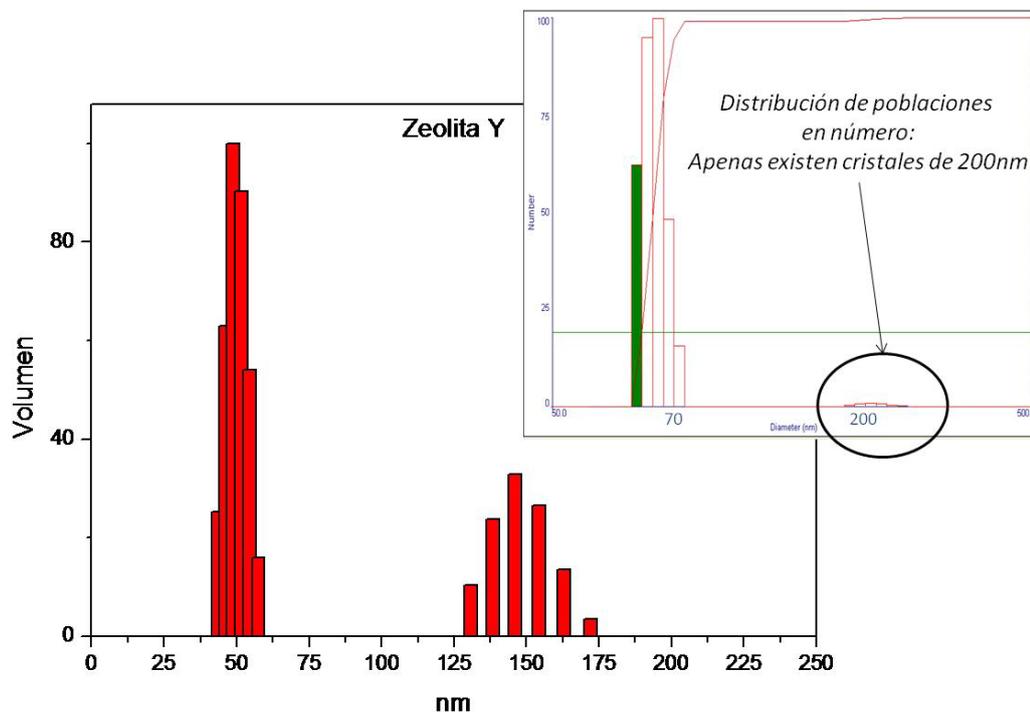


Figura 23: DLS de las semillas de la síntesis de Mintova.

6.3.2.-Gel empleado en el crecimiento de las capas

La relación molar empleada para la síntesis de esta zeolita es: $17\text{Na}_2\text{O}/12,8\text{SiO}_2/1\text{Al}_2\text{O}_3/975\text{H}_2\text{O}$. A continuación se enumeran los reactivos empleados: Ludox As40, NaOH, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, H_2O .

La adición de los reactivos se realizará en el siguiente orden siempre bajo agitación: sobre el ludox se adiciona el agua y posteriormente se añade el aluminato de sodio. Cuando está completamente disuelto se añade el NaOH. La mezcla se mantiene 4 horas agitando.

6.3.3.-Preparación de los capilares de cuarzo

Las semillas de zeolita Y tienen una carga superficie negativa [54], y lo mismo ocurre con la superficie del cuarzo. La repulsión electrostática generada entre ambas sustancias impediría la obtención de una buena siembra, de manera que la solución pasa por recubrir la superficie de cuarzo del capilar con un polímero catiónico sobre el que depositaremos después los cristales de zeolita (ver figura 18).

Para ello se ha preparado una disolución de 1mg/ml PDDA y 0.5M de NaCl. Esta disolución se hace pasar por el capilar durante 30 minutos, con la ayuda de una bomba de jeringa como la mostrada en la figura 24, a una velocidad de 6.3ml/min. Después se limpia con agua y se deja secar durante 3 horas.

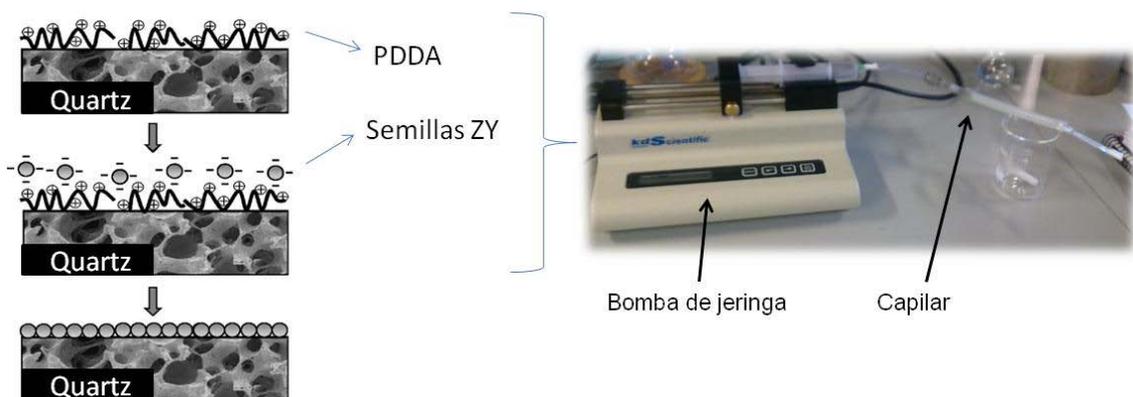


Figura 24: siembra capilares.

La siembra se realiza con la bomba de jeringa a la misma velocidad y durante el mismo tiempo que hemos visto para el PDDA, pero en este caso emplearemos una dispersión en agua de cristales de zeolita Y del 1% en peso.

El crecimiento de la capa de zeolita en el interior del capilar se ha intentado de dos formas:

1.-Mediante síntesis hidrotermal, de forma análoga al método empleado para los micro-reactores.

Este método es similar al empleado en el capítulo 1, apartado 2.4.1 para hacer el crecimiento sobre los microcanales de los microrreactores. Consiste en introducir el capilar de forma vertical dentro del autoclave con ayuda de una pieza de teflón que hace de soporte.

Los resultados no han sido positivos ya que la zeolita que se forma dentro del capilar no está adherida a las paredes del capilar.

2.-Con ayuda de una bomba y en semicontínuo (ver figura 25).

Mediante este segundo procedimiento se consiguió recubrir el 80% de la superficie de la cara interna del capilar. El problema es que la adherencia de esta capa no era suficientemente buena y al inyectar aire en el capilar se desprende. La ilustración 7 muestra uno de los capilares tras inyectar aire a presión, donde se ve que la capa se ha desprendido.

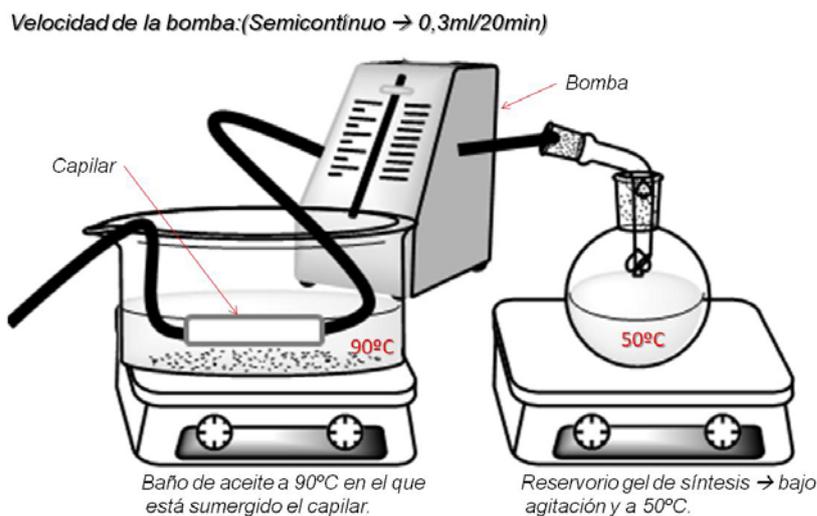


Figura 25: síntesis en semicontínuo.

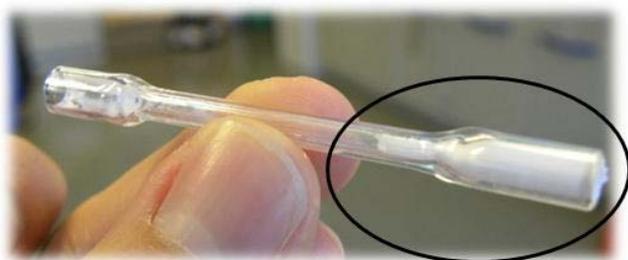


Ilustración 7: capilar parcialmente recubierto de zeolita.

Para solucionar el problema se ha sometido al capilar a diversos tratamientos químicos con el fin de incrementar la rugosidad de su superficie (antes de recubrirla con PDDA y con las semillas de ZY) y mejorarla adherencia de la capa de zeolita. Los tratamientos se han realizado sumergiendo los capilares en las disoluciones que se indican a continuación: NaOH 10M en caliente, agua regia. Una tercera opción, será el HF, solo si los anteriores no dan resultado.

Aún no se han realizado las síntesis sobre los capilares tratados químicamente.

6.3.4.-“Washcoating” de los capilares de cuarzo

Mientras se optimiza el proceso de crecimiento de la capa de zeolita sobre la superficie interna del capilar, se ha optado por depositar la capa de zeolita mediante “washcoating”. Para preparar la lechada se ha utilizado una mezcla similar a la empleada por Eleta [55], detallada en la tabla 10.

Tabla 10: composición de la lechada.

Lechada	Semillas ZY	PVA	Ludox	Agua
% en peso	20	6	6	68

Después de dejar secar a 80°C durante 1 hora para eliminar los restos de agua, se calcina a 500°C durante 2 horas (1°C/min). En este caso, para preparar la lechada, se ha empleado zeolita ya intercambiada.

Los primeros experimentos con los capilares preparados mediante washcoating van orientados a ver las diferencias de temperatura que se obtienen al introducir un capilar de cuarzo, un capilar con zeolita y otro con zeolita-Pt(0,1mM). Como se aprecia en la figura 26, los capilares con zeolita muestran mayores temperaturas que el capilar vacío. Las diferencias entre el capilar con y sin Pt son de apenas 2°C, aunque hay que tener en cuenta que la cantidad de Pt que hay en el capilar es de alrededor de 0,02mg.

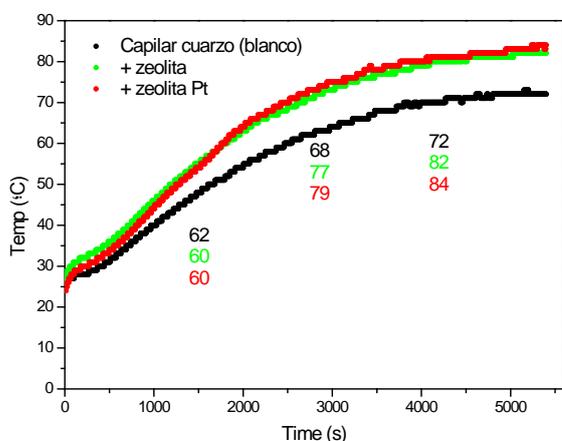


Figura 26: comparación de curvas de calentamiento.

Esos mismos capilares han sido empleados para ver la variación de temperatura a lo largo de un capilar cuando se coloca en posición vertical, como ya se hizo anteriormente con capilares sin zeolita (figura 27). Se han sometido a radiación microondas (200W) hasta alcanzar una temperatura estable y se observa que la parte superior de la cavidad de microondas no recibe la misma radiación que la parte inferior. Se sigue apreciando la pequeña diferencia de temperaturas entre el capilar con y sin Pt.

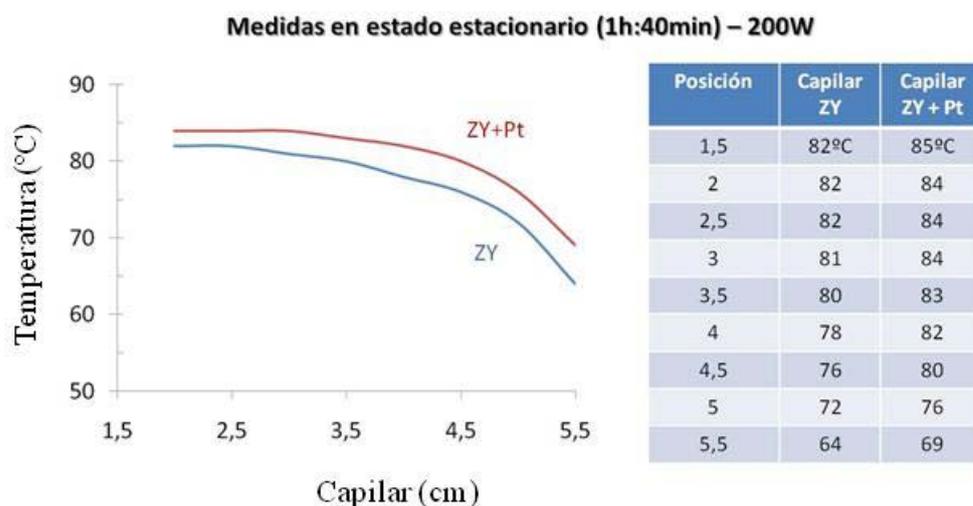


Figura 27: perfiles verticales de temperatura.

7.-Bibliografía

1. Ulla, M.A., Miro, E., Mallada, R., Coronas, J., Santamaría, J., Chem. Comm. 528, (2004).
2. Rakic, V., Rac, V., Dondur, V., Auroux, A., Catalysis Today, 110, 272, (2005).
3. Chica, A., Strohmaier, K.G., Iglesia, E., Applied Catalysis B, Environmental, 60, 223, (2005).
4. Kolb, G., Hessel, V., Chem. Eng. J. 98, 1, (2004).
5. K.F. Jensen, Chem. Eng. Sci. 56, 293, (2001).
6. Tadd, A.R, Gould, B.D., Schwank, J.W., Catal. Today, 110, 68, (2005)
7. Gavriilidis A, Angeli P, Cao E, Yeong KK, Wan YSS., Chem. Eng. Res. Des. 80, 3, (2002).
8. <http://www.imm-mainz.de>
9. Krummradt, H., Kopp, U., Stoldt, J., en Microreaction Technology, p. 181, Springer-Verlag, Berlin, (2000); Wille, C., Gabski, H.P., Haller, T., Chem. Eng. J. 101, 179, (2004).
10. Thayer, A.M., Chemical and Engineering News, 83, 43, (2005).
11. Marin, P., Ordoñez, S., Diez, F.V., “Procedures for heat recovery in the catalytic combustion of lean methane-air mixtures in a reverse flow reactor”, Chem. Eng. J. 147, (2009), 356-65.
12. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, Micropor. Mesopor. Mater. 38, 3, (2000).
13. <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/03/1278>
14. http://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADndrome_del_edificio_enfermo
15. Laver D.R., “Divalent cation block and competition between divalent and monovalent cations in the large-conductance k^+ Channel from Chara australis”;; J. Gen. Physiol. 100 (1992) 269-300.
16. Sebastian, V., Desarrollo de membranas y micro-reactores zeolíticos para la purificación de mezclas gaseosas que contienen H_2 . PhD Thesis. University of Zaragoza, Spain, 2008.
17. Valtchev, V.; Hedlund, J.; Schoeman, B., Sterte, J, and Mintova, S. (1997), Deposition of continuos silicalite-1 films on organic fibers. Microporus materials 8, 93-101.

18. Sebastia'n, V.; de la Iglesia, O.; Mallada, R.; Casado, L.; Kolb, G.; Hessel, V.; Santamaría, J. Preparation of zeolite films as catalytic coatings on microreactor channels. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 115, 147.
19. M.A. Cambor *, A. Corma, S. Valencia. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Avda. Los Naranjos, s/n, 46071 Valencia, Spain. (1998).
20. Zinifer R. Ismagilov, Svetlana A. Yashnik, Anatolii N. Startsev, Andrei I. Boronin, Andrei I. Stadnichenko, Vladimir V. Kriventsov, Slavik Kasztelan, Denis Guillaume, Michiel Makkee, Jacob A. Moulijn, *Catalysis Today*, Volume 144, Issues 3-4, 30 June 2009, Pages 235-250.
21. O'Connell, M., Kolb, G., Zapft, R., Men, Y., Hessel, V., "Bimetallic catalysts for the catalytic combustion of methane using microreactor technology", *Catal. Today* 144 (2009) 306-11.
22. O'Connell, M., Kolb, G., Zapft, R., Men, Y., Hessel, V., "Bimetallic catalysts for the catalytic combustion of methane using microreactor technology", *Catal. Today* 144 (2009) 306-11.
23. Dedecek, J.; Kaucky, D.; Wichtelova, B. Co²⁺ ion siting in pentasilcontaining zeolites, part 3. Co²⁺ ion sites and their occupation in ZSM-5: a VIS diffuse reflectance spectroscopy study. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35-36, 483.
24. Ji, Y.; van der Eerden, Ad. M. J.; Koot, V.; Kooyman, P. J.; Meeldijk, J. D.; Weckhuysen, B. M.; Koningsberger, D. C. Influence of support ionicity on the hydrogen chemisorption of Pt particles dispersed in Y zeolite: consequences for Pt particle size determination using the H/M method. *J. Catal.* 2005, 234, 376.
25. O'Malley, A.; Hodnett, B. K. The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation. *Catal. Today* 1999, 54, 31.
26. Will, H., y cols., *Chem. Engng. Technol.* 27, 2, (2004).
27. Kremsner y cols., *Top. Current Chemistry* 266, 233, (2006).
28. J.K.S. Wan, U.S. Patent 4.345.983, (1982).
29. J.K.S. Wan, U.S. Patent 4.545.879, (1985).
30. Glasnov, T.N. y Kappe, C.O., *Macrom. Rapid Commun.* 28, 395, (2007).
31. Murray, J.K., Gellman, S.H., *Nature Protocols* 2, 624, (2007).
32. Kappe C.O., Dallinger D., *Nature Reviews Drug Discovery* 5, 51, (2006).
33. Conner y cols., *J. Phys. Chem.* 108, 13913, (2004).
34. Loupy, A. (Editor), *Microwaves in Organic Synthesis* (2 vols.), 2ª edición, Wiley, (2006).
35. Jasinski M. y cols., *J. Power Sources* 181, 45, (2008).
36. Calzada, M.D. y cols., *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41, 1, (2008).
37. Jones y cols., *Resourc. Cons. & Recycl.* 34, 75, (2002).
38. Zhang, X.R., y cols. *Chem. Comm.* 4104, (2005).
39. Reddy, P.S.S., y cols. *Catal. Comm.* 9, 2303, (2008).
40. Tang, J., y cols. *J. Catal.* 211, 560, (2002).
41. Turner, M.D. y cols. *Catal. Lett.* 71, 133, (2001)
42. Zhang, X., y cols. *Catal. Lett.* 88, 129, (2003).
43. Dominguez, A., y cols. *Energy & Fuels* 21, 2066, (2007).
44. Zhang, X, y cols. *Chem. Comm.* 975, (1999).
45. Wang X., y cols. *Chem. Comm.* 279, (2000).
46. Roussy, G., y cols. *Fuel Proc. Technol.* 50, 261, (1997).
47. Seyfried, L., y cols., *J. Catal.* 148, 281, (1994).
48. Fidalgo, B., y cols. *Int. J. Hydr. Energy* 33, 4337, (2008).

49. Zhang, X., Hayward, D.O., *Inorg. Chim. Acta* 359, 3421, (2006).
50. Will, H., y cols., *Top. Catal.* 29, 175, (2004)
51. <http://campus.usal.es/~Inorganica/zona-alumnos/erf-tecnospec/Microondas.pdf>.
52. <http://www.uclm.es/profesorado/mssalgado/Introducci%F3n%20a%20la%20experimentaci%F3n%20en%20Q%20F/03CPSOLID.pdf>.
53. Mintova, S., et al., Synthesis of nanosized FAU-type zeolite, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999, Elsevier. p. 141-148.
54. Tatsiana Kuzniatsova, Yanghee Kim, Krenar Shqau, Prabir K. Dutta, Henk Verweij, Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogeneous deposition of particle coatings. *Microporous and Mesoporous Materials* 103, 102–107, (2007).
55. Asier Eleta, Paloma Navarro, Luciano Costa, Mario Montes, Deposition of zeolitic coatings onto FeCrAlloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. *Microporous and Mesoporous Materials* 123, 113–122, (2009).

8.-Anexos

8.1.-Estructuras microporosas (FAU, BEA, MFI, ETS-10)

8.1.1.-Estructura FAU (zeolita Y)

La zeolita Y es una zeolita sintética isomórfica con la Faujasita existente en la naturaleza. La unidad estructural básica de la zeolita Y es la sodalita, la cual consiste en un octaedro truncado, constituido por veinticuatro tetraedros de silicio y/o aluminio dispuestos de modo que conducen a seis ventanas de cuatro miembros y a ocho de seis. La conexión entre las distintas unidades de sodalita se realiza por puentes de oxígeno a través de las caras con ventanas de seis miembros, resultando la estructura representada en la Figura 28 característica de la zeolita Y.

Esta zeolita presenta una cavidad central de gran tamaño, que se enlaza tridimensionalmente con las unidades siguientes a través de canales limitados por ventanas de doce átomos de oxígeno. Los poros, cuya sección se representa en la Figura 29, son todos idénticos en forma y dimensiones, de modo que poseen un diámetro de 7,4 Å.

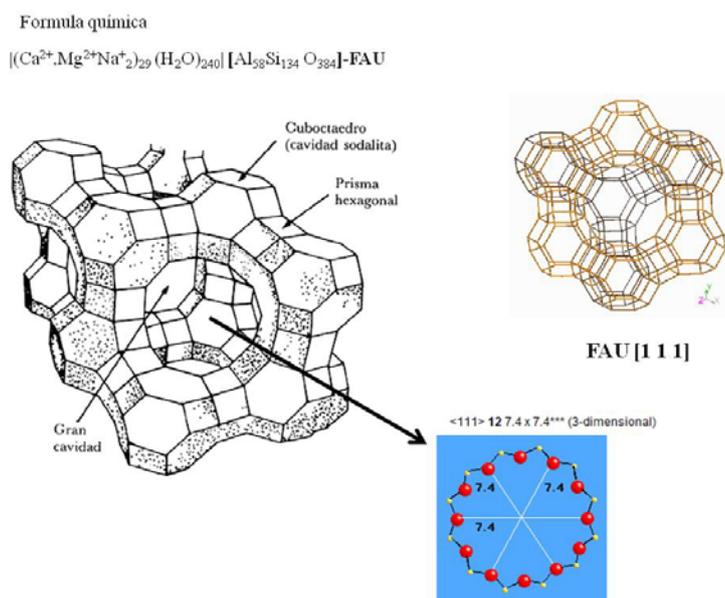
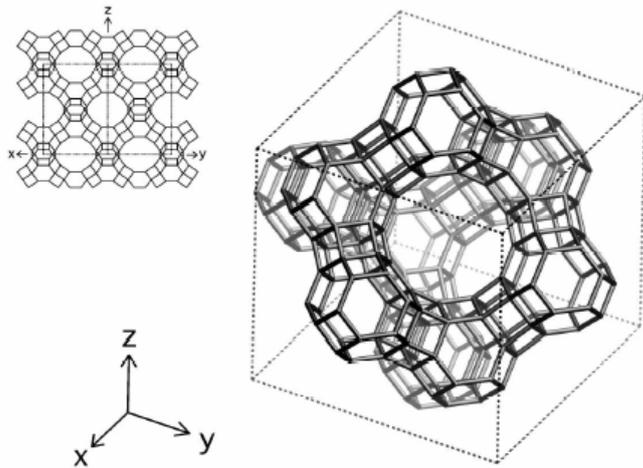


Figura 28: características de la estructura FAU.

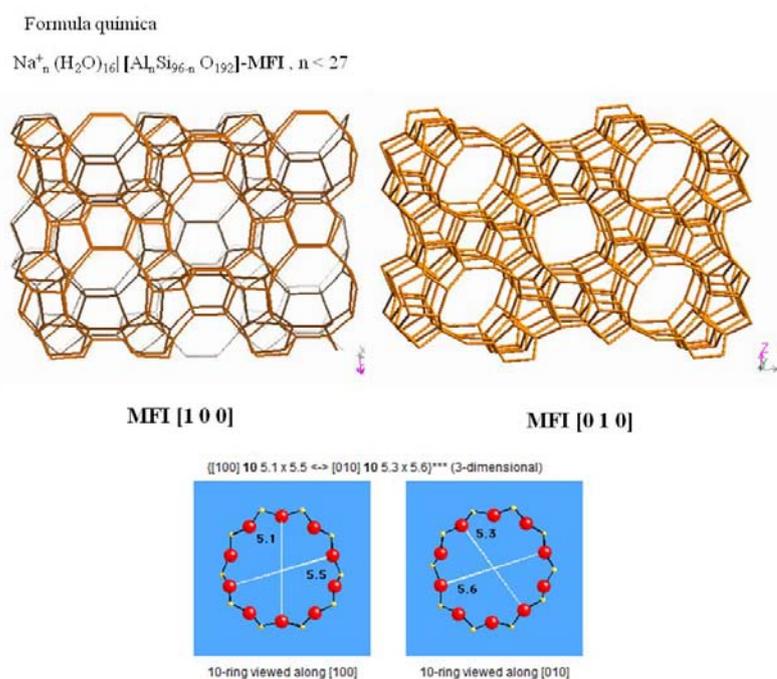


En la zeolita Y únicamente se pueden intercambiar el 60% de los cationes de compensación de la estructura cristalina, ya que los cationes Na^+ situados en las unidades estructurales de sodalita son inaccesibles. El $\% \text{Pt}_{\text{max}}$ intercambiable en la estructura FAU de $\text{Si}/\text{Al}=3$ es de 32,58%.

Figura 29: distribución poros estructura FAU.

8.1.2.-Estructura MFI (ZSM-5)

La zeolita ZSM-5 pertenece a la familia pentasil (Kokotailo y col., 1978), posee una estructura tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- enlazados a través de átomos de oxígeno que contiene dos sistemas de canales que se cruzan cuyas dimensiones son respectivamente 5,1 x 5,5 y 5,3 x 5,6 Å, limitados ambos por ventanas de diez átomos de oxígeno .



Los canales de sección más próxima a la circular presentan una disposición sinusoidal mientras que los segundos se sitúan perpendicularmente en el interior de la estructura de la zeolita. Ambos sistemas de canales se cruzan entre sí, de forma que todas las intersecciones son idénticas en tamaño (ver figura 30).

Figura 30: características de la estructura MFI.

8.1.3.-Estructura BEA (Zeolita β)

La zeolita Beta fue sintetizada por primera vez en los laboratorios de la compañía MOBIL. Se trata de la primera zeolita sintética de poro grande con un sistema tridimensional de canales y elevada estabilidad térmica. La estructura de esta zeolita es producto de la desordenación estructural en la dirección cristalográfica [0 0 1] de tres polimorfos ordenados: polimorfo A (tetragonal) y polimorfos B y C (monoclínicos). Las reflexiones encontradas experimentalmente en el espectro de rayos X de la zeolita Beta pueden atribuirse a la presencia de una estructura tetragonal (P41 22-polimorfo A) y dos monoclinicas (C2/c - polimorfo B y P2/c-polimorfo C), anteriormente mencionados.

La estructura BEA se caracteriza por poseer tres sistemas de canales interconectados de 12 miembros. Dos de ellos son lineales y ortogonales entre sí y de dimensiones 6,6 x 6,7 Å. El tercer sistema de canales paralelo al eje c cristalográfico no es lineal; está formado por la intersección de los 2 sistemas de canales lineales y tiene dimensiones de 5,6 x 5,6 Å (Figura 31).

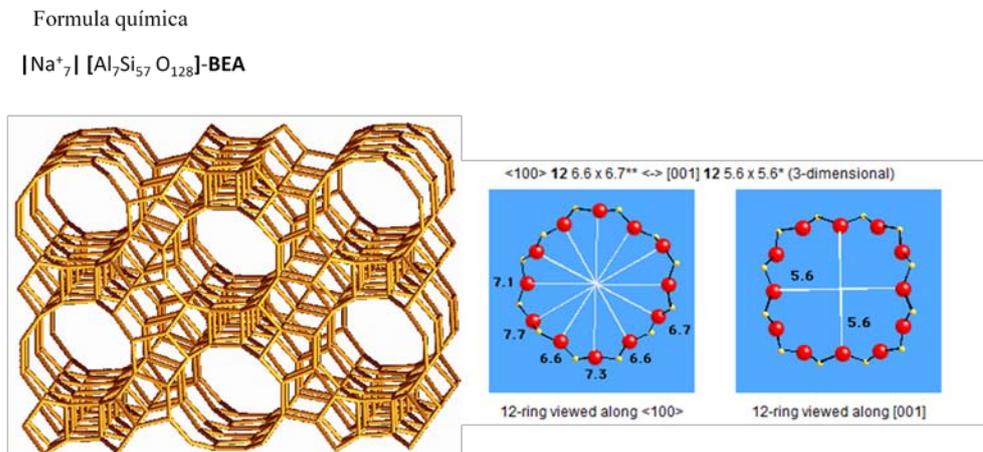


Figura 31: características de la estructura BEA.

8.1.4.-Estructura ETS-10

Formula química

$\text{M}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ siendo $\text{M}=\text{Na}^+$ y K^+



Figura 32: características de la estructura ETS-10.

La mayoría de materiales microporosos conocida hasta hace poco eran silicatos, aluminosilicatos 1 o Aluminofosfatos 2-4, todos los cuales contienen átomos de metal con coordinación tetraédrica. En 1989 se descubrió una familia de titanosilicatos microporosos (denominados ETS) en los que los átomos metálicos (Ti^{4+}) estaban coordinados octaédricamente, originándose una estructura tridimensional de tetraedros (SiO_4) y octaedros (TiO_6) con una elevada carga de compensación electrónica.

La estructura está formada por anillos de 12, 7, 5 y 3 miembros, posee un sistema de poros tridimensional cuyo diámetro mínimo está definido por los anillos de 12 miembros, con un tamaño de 0,49 x 0,76nm. Ver figura 32.

8.2.- Caracterización de los catalizadores

8.2.1.-Difractometría de rayos X (XRD)

La difractometría de rayos X se ha empleado para comprobar que la síntesis de zeolita Y se ha llevado a cabo con éxito.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 2 Å, sobre la muestra a analizar. La difracción resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos atómicos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ . Los espectros de difracción de rayos X se obtienen mediante la representación de pares de valores intensidad frente a un ángulo de difracción, y son característicos de cada sólido.

Para ello se utilizó un difractómetro de la marca Rigaku/Max System con ánodo rotatorio y un monocromador de grafito con el objeto de selección de radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre (1,5418 Å). Todas las muestras se midieron con un rango de ángulo de difracción de 3 a 80 °.

8.2.2.-Adsorción de N_2

Dos parámetros básicos en la caracterización de materiales microporosos son la superficie específica y el volumen de microporos, que aportan información acerca de la estructura interna del material.

La técnica consiste en hacer pasar una corriente de N_2 a través de una muestra previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N_2 líquido, para así obtener la isoterma de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N_2 frente a las distintas presiones relativas de N_2 , P/P_0 .

Es necesario conocer los moles de gas adsorbido y la cantidad de muestra que ha sido empleada. La isoterma obtenida es de tipo I, tal y como corresponde a un material microporoso, donde a presiones relativamente bajas, $P/P_0=0,01$, se produce el llenado de los microporos, después la cantidad adsorbida permanece constante y ya a altas presiones relativas se produce la adsorción en forma de multicapas sobre la superficie externa del material.

Esta técnica se realizó a 77K en un Micrometrics ASAP 2020. Las muestras fueron desgasificadas a 26,7Pa y 623K durante 6h. La ecuación BET se calculado con el rango de presiones en el cual el término $Q(P_0-P)$ se incrementa continuamente al aumentar P/P_0 .

8.2.3.-Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Para conocer la morfología y tamaño real de los materiales preparados se realizaron fotografías de microscopía electrónica (SEM) con un microscopio JEOL JSM-6400, capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos y generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados en tensiones de 0,2 a 40 kV. Permite observaciones de hasta 3,5 nm de resolución. Las muestras son previamente recubiertas de una delgada capa de oro para mejorar el contraste, utilizando para ello una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío, marca Balzers modelo MED 010.

8.2.4.-Espectroscopia de absorción atómica a la llama (EAA)

Con el fin de determinar la cantidad de Pt intercambiado en la zeolita Y, se ha llevado a cabo un análisis cuantitativo mediante dicha técnica espectroscópica. Dado que es necesario trabajar con muestras líquidas, la zeolita Y/Pt ha tenido que ser sometida a un proceso de digestión en medio ácido con agua regia mediante la acción de microondas.

Para la digestión de las muestras (20mg), primero hubo que dispersarlas en 20 ml de agua regia, y sometidas a 4 ciclos de calentamiento por microondas ($T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 min) y enfriamiento ($T^{\text{a}}_{\text{amb}}$). A la disolución resultante se le añadió 10 ml de HF (48 %) y se dejó actuar durante 24h. Una vez digeridas, la cantidad de platino fue analizada por Absorción atómica, empleando un SpectraAA 110 Varian. La lámpara de platino usada trabaja a $\lambda= 265,9$.

8.2.5.-Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica de caracterización, también conocida como ESCA (Electrón Spectroscopy for Chemical Analysis), es una técnica de superficie y no destructiva que proporcionan información cuantitativa sobre el estado químico de todos los elementos, excepto para hidrógeno y helio. Se ha utilizado un equipo del fabricante KRATOS y el modelo utilizado es un AXIS ULTRA.

La determinación de las relaciones atómicas superficiales de los distintos elementos presentes en el catalizador, así como sus estados de oxidación, son de gran interés. La técnica tiene por principio básico el efecto fotoeléctrico. La muestra es bombardeada por un haz monocromático de rayos X y los fotoelectrones emitidos poseen una energía característica en función del elemento al que pertenecen.

Es necesario comentar que esta técnica presenta ciertas dificultades a la hora de caracterizar el Pt presente en las zeolitas, ya que el pico normalmente utilizado para caracterizar dicho Pt es el que corresponde al $4f_{7/2}$, el más intenso, y se encuentra en la misma zona que el pico Al_{2p} correspondiente al Al presente en la estructura zeolítica, que aún es de mayor intensidad dada la mayor cantidad de Al.

Como alternativa se han utilizado los picos Al_{2s} y Pt_{4d} para estudiar la composición de la superficie, sin embargo, este método también presenta solapamiento del pico Al_{2s} con el de Si_{2p} (importante en zeolitas dado su alto índice Si/Al).

8.2.6.-Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica permite determinar el número de especies reducibles presentes en el catalizador y la T^{a} a la que ocurre dicha reducción.

El procedimiento consiste en pasar una cantidad de hidrógeno sobre la muestra (diluido en un gas inerte) inicialmente a T^{a} ambiente. Se va incrementando la T^{a} hasta que comienza a producirse la reducción, momento en el que se va consumiendo una cierta cantidad de hidrógeno a causa de la reducción de los óxidos presentes en la muestra. Este hidrógeno consumido se analiza por cromatografía de gases con detector TCD. Los diferentes picos obtenidos indican óxidos diferentes y la amplitud del pico es proporcional a la velocidad de reacción.

Se han realizado en un reactor de cuarzo con 0,1g de muestra, un flujo de Ar con un 10% de H_2 y con una rampa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.2.7.-Quimisorción de H₂

La quimisorción de hidrógeno es una de las técnicas empleadas para determinar la dispersión del Pt en soportes zeolíticos, junto a otras como XPS o TEM.

El método de quimisorción empleado ha sido el de pulsos, que consiste en lanzar pulsos de volumen conocido de hidrógeno a la corriente de gas inerte que alimenta al reactor donde se encuentra el sólido a evaluar. Este debe haber sido previamente calcinado para eliminar precursores e impurezas y reducido para que el elemento a medir este en forma metálica. El hidrógeno se quimisorbe en las partículas de metal hasta que se saturan los sitios activos. La corriente de salida del reactor es continuamente analizada y alcanzada la saturación, los pulsos de hidrógeno empiezan a detectarse, pues ya no queda adsorbido sobre el metal.

Primero la muestra (0,1g de catalizador) es sometida a un pretratamiento, en el cual se reduce a 350°C (2°C/min) durante 3h con una corriente de 200 ml/min (40% H₂/60% He). Posteriormente, la muestra se deja enfriando durante toda la noche hasta una temperatura de 30°C con una corriente de 200ml/min de He. Durante el proceso de quimisorción, se inyecta a la muestra con sucesivos pulsos de H₂/He hasta su saturación. La cantidad de H₂ en cada pulso viene determinado por un loop de 200µl que se deja homogenizando durante 10 min con una corriente de 100 ml/min (40% H₂/60% He). La cantidad de H₂ adsorbida se midió en un espectrómetro de masas (Omnistar-Themostar). La relación H/Pt fue calculada dividiendo la cantidad de moles de H₂ adsorbidos partido por los moles totales de Pt de la muestra.

Las dispersiones obtenidas por quimisorción de H₂ van del 38 al 49% para las muestras con menor y mayor cantidad de Pt respectivamente. Se ha asumido una estequiometría 2:1 H/Pt para los cálculos.

La quimisorción de H₂ ofrece, en ocasiones, resultados poco fiables cuando se comparan diferentes soportes. Un valor más fiable se ha obtenido posteriormente mediante TEM y DLS (solo en el caso de la zeolita de mayor concentración de Pt, que es la que mejor resultado ha dado posteriormente en la combustión de COV's).

8.2.8.-Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

La distribución del tamaño de las partículas de Pt dentro de la zeolita han sido medidas mediante espectroscopía de transmisión electrónica (TEM), con un FEI Tecnai, trabajando a 200kV).

8.3.-Medición de la temperatura en el sistema de microondas

Vamos a comentar el funcionamiento de ambos sistemas de medida de temperatura para mostrar las dificultades que se plantean en nuestro sistema.

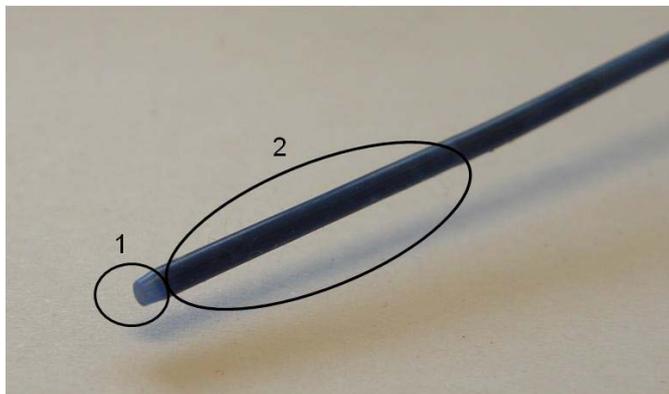
- Sonda de temperatura IR: El sensor es un dispositivo electrónico/mecánico/químico que mapea un atributo ambiental resultando una medida cuantizada, normalmente un nivel de tensión eléctrica.

Este sensor infrarrojo es un dispositivo electrónico capaz de medir la radiación electromagnética infrarroja de los cuerpos en su campo de visión. Todos los cuerpos reflejan una cierta cantidad de radiación, esta resulta invisible para nuestros ojos pero no para estos aparatos electrónicos, ya que se encuentran en el rango del espectro justo por debajo de la luz visible. El problema de esta sonda es que la luz infrarroja se va dispersando conforme aumenta la distancia desde el punto emisor de luz, de manera que la medida se vuelve más imprecisa con

la distancia. Este hecho se mide en lo que se denomina spot(x:y). Por ejemplo, un spot de 1:3, supone que cada centímetro que nos alejamos del punto emisor de luz de la sonda, el diámetro que abarca la luz infrarroja aumenta en 3 centímetros. El objeto del que queremos medir su temperatura debe abarcar todo ese diámetro o la medición no será válida. El problema que se nos plantea es que nuestros soportes, sobre los que queremos medir la temperatura, son más pequeños que el spot de la sonda, dificultando la medida mediante este sistema.

- Sonda de temperatura óptica: El sistema de medición de temperatura por fibra óptica se basa en un procedimiento de retrodispersión Raman por fibra óptica. El detector de calor (sensor de temperatura) propiamente dicho, es un cable guíaondas fibroóptico sensible al calor y a la radiación. Por medio de un aparato de evaluación (reflectómetro óptico Raman) se pueden determinar con resolución espacial los valores de temperatura en la fibra de vidrio del cable guíaondas.

Las guíaondas de luz tienen atenuaciones mínimas. La atenuación mínima posible de las fibras de vidrio está limitada por la dispersión Rayleigh de la luz, causada por la estructura amorfa de la fibra de vidrio. Además de la dispersión de Rayleigh, si se producen influencias térmicas en el material de fibra de vidrio se origina otra dispersión de la luz, la llamada dispersión de Raman. Los cambios de temperatura inducen vibraciones reticulares en la estructura molecular del vidrio de cuarzo. Si la luz incide en estas oscilaciones moleculares estimuladas térmicamente, se produce una interacción entre las partículas de luz (fotones) y los electrones de la molécula. En el guíaondas de luz tiene lugar la dispersión de luz dependiente de la temperatura (dispersión de Raman) que, a diferencia de la luz incidente, se desplaza espectralmente en una cantidad equivalente a la frecuencia de resonancia de la vibración reticular.



Zona 1: pequeña cavidad en el extremo por donde le entra la luz a la sonda.

Zona 2: zona sensible a los cambios de temperatura.

Esta sonda funciona bien al sumergirla en líquidos y nuestras pruebas indican que en el interior del capilar de cuarzo de 1,6mm de diámetro también resulta eficaz para medir la temperatura, aunque no sirve para medir la temperatura de la superficie de un sólido.