



**Escuela Universitaria de
Ingeniería
Técnica Industrial**
Universidad Zaragoza

PROYECTO FINAL DE CARRERA

Estabilización de zeolitas calentadas por microondas

AUTOR

Carlos Valdearcos Ayala

DIRECTOR

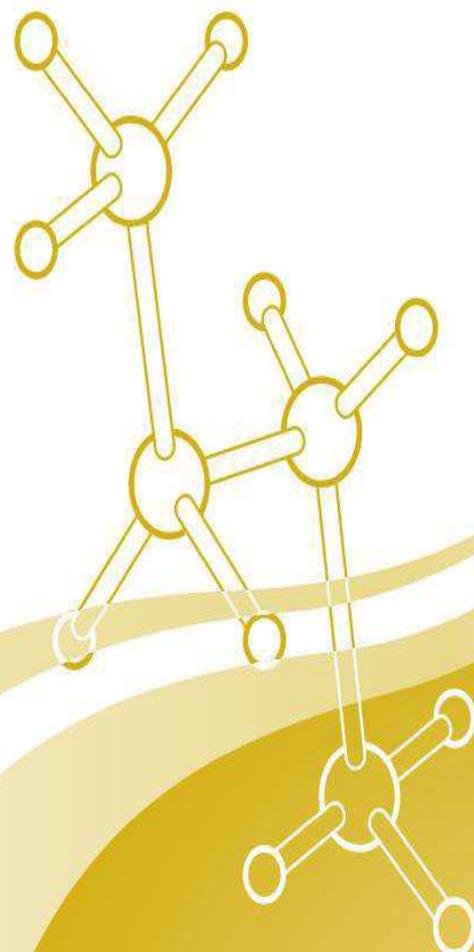
José Gracia Budria

ESPECIALIDAD

Química

CONVOCATORIA

Septiembre 2012



1. Índice

1.	Índice	1
1.1	Índice de figuras.....	2
1.2	Índice de tablas	3
2.	Prólogo	4
3.	Zeolitas	5
3.1	Introducción	5
3.2	Estructura	7
3.3	Porosidad de las Zeolitas	10
3.4	Propiedades zeolitas.....	11
3.5	Características y aplicaciones de las zeolitas.....	12
4.	Microondas	17
4.1	Introducción y fundamentos	17
4.2	Horno microondas.....	18
4.3	Consideraciones técnicas	19
4.4	Equipamiento necesario	20
4.5	Ventajas	21
4.6	Aplicaciones.....	22
5.	Calentamiento de zeolitas con microondas	24
5.1	Descripción del proceso de calentamiento.....	24
5.2	Gráfica de calentamiento	27
5.3	Run away zeolitas LTA y FAU sódicas.....	27
5.4	Mezclas de zeolitas e influencia del soporte en las pendientes	29
6.	Perovskitas.....	34
6.1	Generalidades y Propiedades Cristalinas	34
6.2	Perovskitas Complejas	37
6.3	Síntesis de perovskitas	37
6.4	Calentamiento perovskitas con microondas.....	38
6.5	Activación de perovskitas con metales del grupo del Pt	39
6.6	Mezclas de perovskitas y zeolitas.....	40
7.	Resultados del proyecto	44
8.	Referencias	45

1.1 Índice de figuras

Figura 3-1 Unidad estructural primaria.	7
Figura 3-2 Unidades estructurales secundarias.	7
Figura 3-3 Unidades estructurales terciarias.	8
Figura 3-4 Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita.....	8
Figura 3-5 Comparación de tamaños de poro para diferentes estructuras zeolíticas.....	10
Figura 3-6 Representación del sistema principal de poros de algunas zeolitas comunes.	11
Figura 3-7 Posición de los cationes en la estructura faujasita.	12
Figura 4-1 Efecto molecular en la interacción del campo electromagnético con la materia: (a) redistribución de la carga, (b) redistribución dipolar.....	17
Figura 4-2. Analizador de redes vectorial	18
Figura 4-3 Esquema de un equipo de calentamiento con microondas.	21
Figura 5-1 Cavidad rectangular.	24
Figura 5-2 Muestra, reactor de teflón y pastillas de catalizador.....	25
Figura 5-3 Cámara termográfica.	25
Figura 5-4 Regulador manual de potencia y pantallas de onda generada y reflejada. ...	26
Figura 5-5 Regulador que optimiza la radiación generada.....	26
Figura 5-6 Sucesión de run aways en una muestra zeolita A sódica disuelta en KBr....	27
Figura 5-7 Posiciones cationes Na ⁺ en zeolitas LTA (arriba) y FAU (abajo).....	28
Figura 5-8 Comparación de run away en zeolita A y zeolita Y	29
Figura 5-9 Run away mezcla de Zeolita A e Y	30
Figura 5-10 Influencia del soporte de la zeolita en las pendientes.....	31
Figura 5-11 Sistema estable al añadir oxido de cobre.....	32
Figura 5-12 Run away oxido de cobre mesoporoso	33
Figura 6-1 Celda unidad de una perovskita cúbica.....	34
Figura 6-2 Relación entre los radios de una perovskita cúbica ideal	35
Figura 6-3 Distorsión de estructura perovskita desde (a) cúbica hasta (b) ortorrómbica.	36
Figura 6-4 Datos de difracción para perovskita LaMnO ₃ sintetizada.	38
Figura 6-5 Calentamiento monolito La _{0.8} Ce _{0.2} MnO ₃	39
Figura 6-6 Pruebas de calentamiento de ZYH40 y LaMn _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	41
Figura 6-7 Comparación de resultados de reacción.....	43

1.2 ***Índice de tablas***

Tabla 1 Aplicaciones comerciales de adsorción y de tamiz molecular de las Zeolitas. .	13
Tabla 2 Aplicaciones y ventajas del intercambio iónico.	14
Tabla 3 Aplicaciones de las zeolitas en catálisis.	16
Tabla 4 Perovskitas sintetizadas	37
Tabla 5 Datos de reacción para un lecho de 50 mg $\text{LaMn}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$	42
Tabla 6 Datos de reacción para un lecho de 50 mg de ZYH40/ $\text{LaMn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3=1$ (m/m).	42
Tabla 7 Datos de reacción para un lecho de 50 mg $\text{LaMn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	42

2. Prólogo

El objetivo de este proyecto es combinar las ventajas del calentamiento con microondas y la adsorción selectiva de las zeolitas con el fin de obtener la oxidación completa de hidrocarburos lineales (VOCs). La reacción de oxidación impone unas condiciones de temperatura, que se desean alcanzar mediante el calentamiento con microondas del catalizador. Este calentamiento debe ser estable, eficaz, es decir capaz de alcanzar la temperatura, y eficiente, capaz de conseguir ese objetivo con el menor gasto energético.

El calentamiento debe mantener las condiciones de temperatura óptimas para la reacción. El proceso debe ser estable, evitando que temperaturas mayores a la deseada para la reacción hagan que se desmorone la estructura del catalizador. Esta parte es especialmente importante, como se verá en el desarrollo del proyecto, ya que las oxidaciones son fuertemente exotérmicas.

Las zeolitas presentan problemas de estabilidad bajo microondas, a su vez, la fase activa, habitualmente nanopartículas metálicas, muestran un nivel muy bajo de absorción. En este trabajo será necesario sintetizar catalizadores sensibles bajo microondas capaces de ser depositados sobre soportes zeolíticos buscando la mayor eficiencia energética, actividad y estabilidad. A su vez será necesario diseñar las condiciones de reacción dentro de una guía de ondas.

3. Zeolitas

Las zeolitas son los soportes catalíticos más empleados en la actualidad. Debido a su estructura porosa presenta unas buenas propiedades para ser empleadas en intercambio iónico, catálisis y adsorción selectiva.

Principalmente se han estudiado aquellas de naturaleza ácida por su importancia industrial, pero las ventajas medioambientales que presentan las zeolitas básicas, como la sustitución de procesos que generan gran cantidad de contaminantes (reacciones de alquilación), hace que su estudio se encuentre en pleno desarrollo. La búsqueda de nuevas aplicaciones constituye uno de los objetivos primordiales en el desarrollo de estos materiales (Marcus, 1999).

3.1 *Introducción*

Durante las últimas décadas, se ha dedicado especial atención a un grupo de aluminosilicatos cristalinos, conocidos por el nombre de zeolitas, llevándose a cabo una labor investigadora muy amplia sobre su síntesis, estructura y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales de gran interés, que van desde un simple proceso de secado a complicadas reacciones catalíticas (Chen, 1988).

Aunque la difusión de las zeolitas ha tenido lugar en los últimos cuarenta años, el descubrimiento de zeolitas naturales data de 1756, cuando el geólogo A. Cronstedt (Cronstedt, 1756) observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo, por lo que se les denominó zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra). Pronto se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares (Mc Bain, 1932).

La mayor parte de los progresos en la síntesis de zeolitas se han llevado a cabo en el presente siglo como consecuencia del desarrollo de nuevas técnicas de caracterización. Así, en 1930 la aplicación de la difracción de rayos X permitió la determinación de la estructura cristalina de las zeolitas naturales, analcita y natrolita (Pauling, 1930; Taylor, 1930). Posteriormente, Barrer comenzó a estudiar las propiedades adsorbentes de las zeolitas naturales (Barrer, 1938) y dio a conocer la síntesis de la mordenita (Barrer, 1944).

En 1948, Milton y colaboradores, atraídos por las potenciales aplicaciones industriales de las zeolitas, comenzaron a trabajar en su síntesis, sintetizándose un gran número de ellas diez años después, unas análogas a las naturales y otras totalmente nuevas, como las zeolitas denominadas A y X, que empezaron a producirse industrialmente (Breck, 1956; Milton, 1959).

Ya en 1960, Rabo (Rabo, 1960) comprobó la excelente actividad catalítica de la zeolita Y hacia la isomerización, y Weisz (Weisz, 1960) observó que algunos tamices moleculares de zeolita presentaban selectividad de forma. Pocos años después, en 1964, se describieron los primeros usos de las zeolitas como catalizadores de craqueo (Plank, 1964). A finales de la década de los sesenta las aplicaciones comerciales de las zeolitas estaban plenamente establecidas.

En los años setenta se prepararon zeolitas con una elevada relación silicio/aluminio, superior a 10. Su estudio se inició con la síntesis de la zeolita Beta por la compañía Mobil Oil (Wadlinger, 1967), obteniéndose posteriormente numerosas estructuras nuevas: ZSM-5 (Argauer, 1972), ZSM-11 (Chu, 1973), ZSM-21 (Plank, 1977), ZSM-34 (Rubin, 1978), etc. Estas zeolitas presentan un marcado carácter hidrófobo, gran afinidad por los compuestos orgánicos y una gran estabilidad térmica. La búsqueda de zeolitas más ricas en silicio condujo en 1977 a la síntesis de un tamiz molecular formado exclusivamente por sílice y de igual estructura que la zeolita ZSM-5, al que se denominó Silicalita-1 (Grose, 1977; Flanigen, 1978). Posteriormente, en 1979 se sintetizó la Silicalita-2 con estructura idéntica a la ZSM-11 (Bibby, 1979).

En la década de los ochenta el interés se centró en la síntesis de materiales zeolíticos en los que el silicio o el aluminio eran total o parcialmente sustituidos por otros elementos como el galio (Ga), boro (B), germanio (Ge), titanio (Ti), etc. Aunque las primeras sustituciones isomórficas son de los años cincuenta (Barrer, 1959), fue principalmente durante los años ochenta cuando se sintetizaron materiales con estructura pentasil, especialmente en las zeolitas ZSM-5. En estos materiales se consiguió sustituir el aluminio por metales como el hierro (Marosi, 1980; Kouwenhoven, 1980; Rubin, 1980), cromo (Marosi, 1980), boro (Klotz, 1981), galio (Barri, 1985), y de forma muy importante el titanio (Taramasso, 1983). Por otra parte, la sustitución isomórfica del silicio por fósforo ha conducido a la síntesis de dos importantes grupos de tamices moleculares cristalinos: aluminofosfatos (Wilson, 1982) y silicoaluminofosfatos (Lok, 1984).

En España, el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, fue el pionero en la investigación de la síntesis de materiales zeolíticos (Gutiérrez, 1977; Uguina, 1979). A lo largo de estos años ha realizado numerosos y diversos trabajos sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de diferentes materiales zeolíticos (Blanes, 1985; Ruíz, 1986).

A finales de los noventa, siguen apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y materiales relacionados con nuevas topologías y nuevas propiedades en catálisis y adsorción (Cartlidge, 1992; Sasidharan, 1997; Lee, 2000; Tripathi, 2000). El uso de las zeolitas se ha ampliado a la catálisis supramolecular, fotoquímica, nanociencia y electroquímica, además de seguirse utilizando en catálisis ácido-base y en adsorción.

De ahí, que sean muchos los trabajos que se han realizado y se están realizando para comprender los mecanismos responsables de la formación de las zeolitas desde sus precursores (Feijen, 1994). De los distintos tipos de zeolitas y materiales relacionados que se conocen, sólo se utilizan comercialmente doce, siendo las más importantes las zeolitas tipo A, y las del grupo de la faujasita (X e Y) por el volumen que de ellas se manejan.

Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permite su aplicación como ablandadores de agua, y el uso de zeolitas en detergentes y jabones. Los mayores volúmenes de uso de zeolitas se dan en la formulación de detergentes donde reemplazan a los fosfatos como agentes ablandadores del agua. Esto se realiza mediante el intercambio de sodio en la zeolita por calcio y magnesio presente en el agua.

3.2 Estructura

Los aluminosilicatos microporosos cristalinos, están compuestos de tetraedros TO_4 (T= Si, Al) que se enlazan por sus átomos de O con tetraedros vecinos. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros TO_4^- , con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), y los oxígenos (O) en los vértices (figura 3-1).

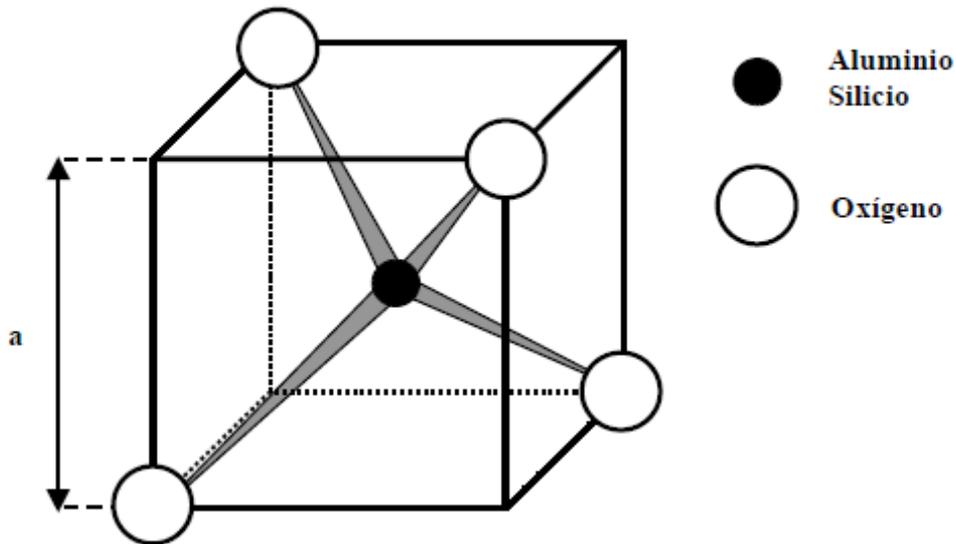


Figura 3-1 Unidad estructural primaria.

Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias (figura 3-2).

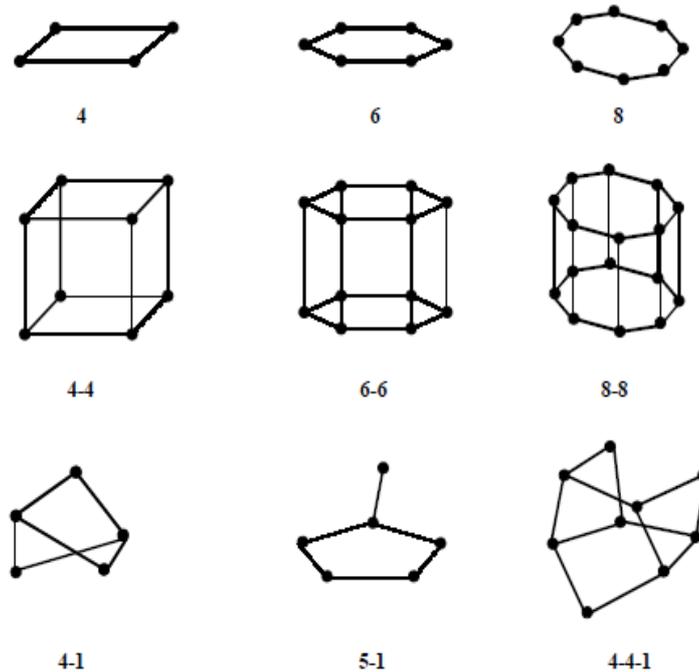


Figura 3-2 Unidades estructurales secundarias.

Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas (figura 3-3).

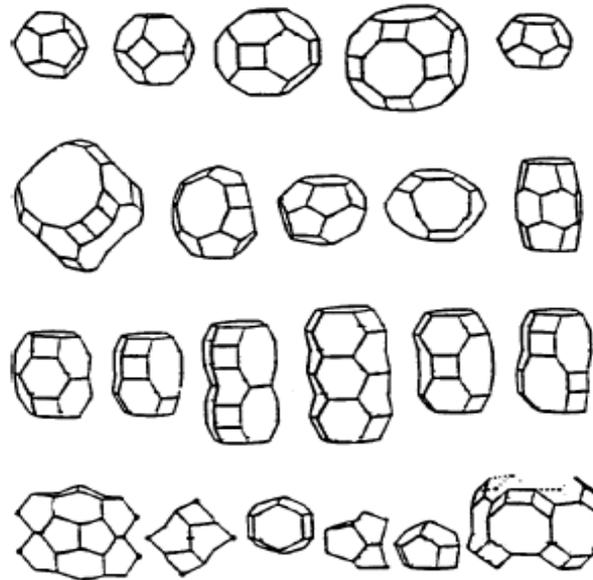


Figura 3-3 Unidades estructurales terciarias.

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas (figura 3-4).

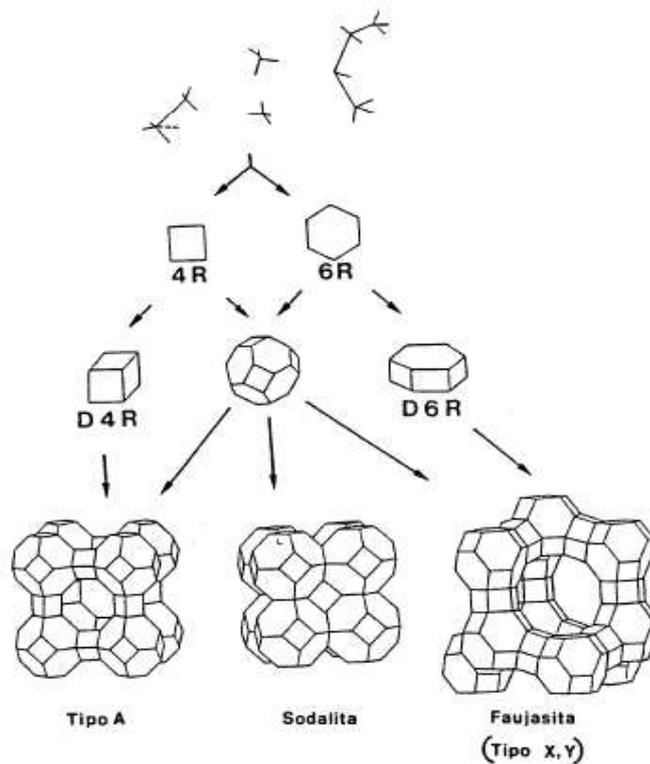
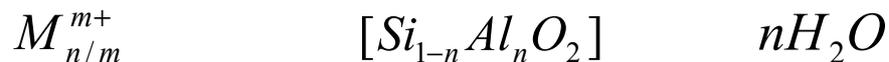


Figura 3-4 Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita.

En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

Una estructura formada completamente por tetraedros de silicio conduce a la sílice (SiO_2), que es un sólido sin carga. Al incorporar Al a la estructura silícea, la carga +3 del Al hace que la estructura quede cargada negativamente, y requiera de la presencia de cationes extra en la estructura (cationes orgánicos o inorgánicos pueden satisfacer este requerimiento) que mantienen neutra la estructura en su totalidad. La composición de la zeolita puede ser descrita como un conjunto de tres componentes:



Cationes extra de la estructura

Estructura

Fase adsorbida

Los cationes extra de la estructura son iones intercambiables y dan lugar a la rica química de intercambio de iones de estos materiales. La cantidad de Al en la estructura puede variar en un amplio intervalo con relaciones Si/Al desde 1 hasta ∞ (estructura completamente silícea (SiO_2)). Lowenstein propuso que el límite inferior de la relación Si/Al en una zeolita es 1, debido a las repulsiones electrostáticas negativas que se producen entre tetraedros AlO_4^- adyacentes. La composición de la estructura depende de las condiciones de síntesis. Modificaciones posteriores a la síntesis que insertan Si y Al a la estructura también han sido desarrolladas. Al incrementar la relación Si/Al en la estructura, se incrementan tanto la estabilidad hidrotérmica como la hidrofobicidad.

Por lo general, en zeolitas que han sido sintetizadas, el agua presente durante la síntesis ocupa los huecos internos de la zeolita. La fase adsorbida y cationes orgánicos no pertenecientes a la estructura pueden ser eliminados mediante tratamiento térmico/oxidación, haciendo disponible el espacio interior del cristal. El hecho de que estas zeolitas mantengan su integridad estructural a pesar de la pérdida de agua las hace diferentes de otros hidratos porosos, como el CaSO_4 . La figura 3-5 muestra las proyecciones y el tamaño de los anillos para algunas de las estructuras más estudiadas.

La naturaleza cristalina de la estructura garantiza que las aperturas de los poros sean uniformes a través del cristal y que puedan discriminar fácilmente moléculas que difieren en su forma por menos de 1 Å, por lo que reciben el nombre de tamices moleculares.

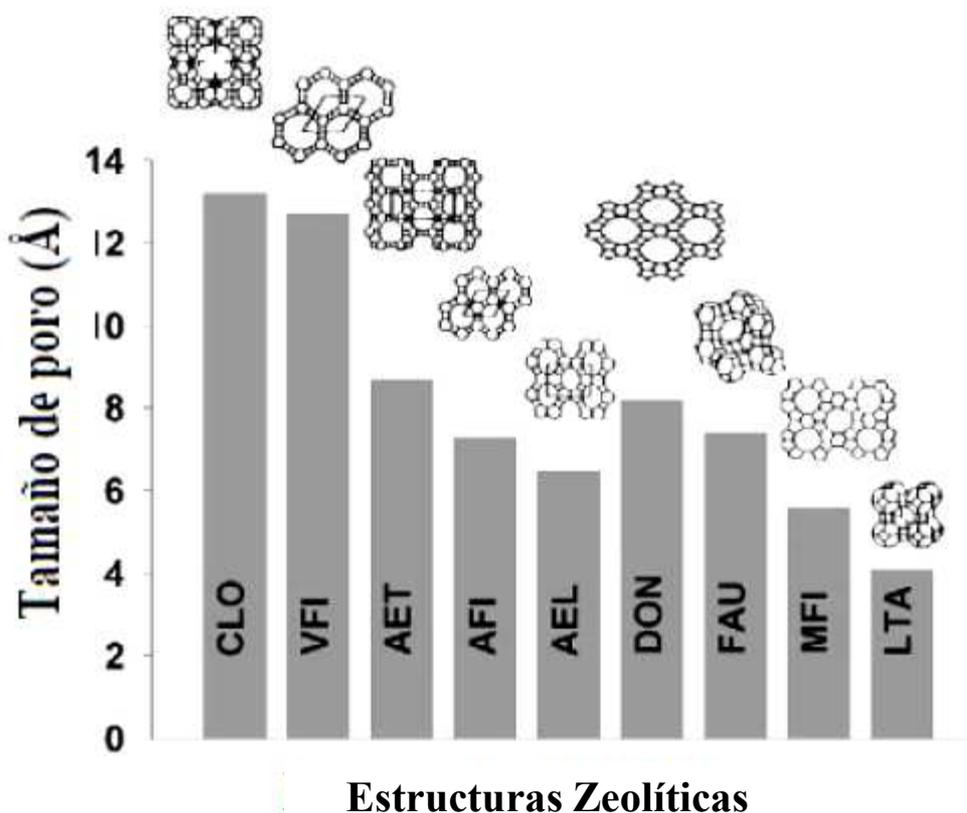


Figura 3-5 Comparación de tamaños de poro para diferentes estructuras zeolíticas.

Otros elementos, tales como B, Ge, Zn, P y elementos de transición, se pueden incorporar a la estructura. Aluminofosfatos (AlPOs) alternan estrictamente unidades AlO_2^- y PO_2^+ siendo la estructura neutral, organofílica y básica. La alternancia de Al y P conduce a estructuras cuyos anillos carecen de numeración impar. La sustitución de P por Si lleva a silicoaluminofosfatos (SAPOs), con habilidades de intercambio catiónico. Cationes metálicos también pueden ser introducidos en la estructura, incluyendo metales de transición como Co, Fe, Mn y Zn. El descubrimiento de estos sólidos ha permitido el desarrollo de una gran cantidad de nuevas estructuras.

3.3 Porosidad de las Zeolitas

El acceso a los huecos intracrystalinos se produce a través de los anillos compuestos de átomos de T (Si, Al) y O. Para anillos que contienen seis T átomos (anillos de seis miembros o 6MR) o menos, el tamaño de la ventana es de aproximadamente 2 Å, y el movimiento de especies a través de estos anillos es restringido. Iones y molécula quedan atrapados en jaulas unidas por anillos de este tamaño o menores (5 MR, 4 MR, 3 MR). Para zeolitas que contienen anillos mas grandes, los iones o moléculas pueden acceder al espacio intracrystalino. La figura 3-6 muestra el sistema principal de poros de algunas zeolitas comunes.

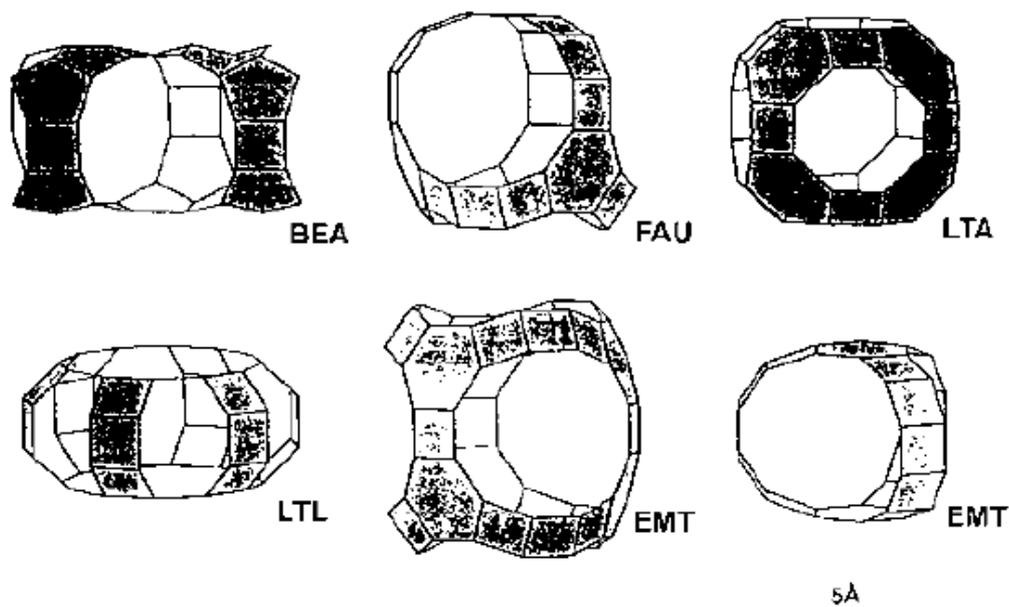


Figura 3-6 Representación del sistema principal de poros de algunas zeolitas comunes.

El volumen interno de las zeolitas consiste en cajas o canales interconectados que pueden tener de una a tres dimensiones. Los tamaños de poro pueden variar desde 0.2 a 0.8 nm, y el volumen de los poros desde 0.10 a 0.35 cm³/g. La estructura puede exhibir cierta flexibilidad debido a cambios en la temperatura o por medio de interacciones de moléculas alojadas en la estructura. La apertura de los poros puede ser controlada también vía intercambio iónico. Para Na-A (LTA), la apertura de aproximadamente 4 Å permite la remoción de CO₂ del CH₄. Para K-A con una apertura de ~ 3 Å, el H₂O es separada de alcoholes y alcanos. Para Ca-A con ~ 4.7 Å de apertura, alcanos lineales pueden penetrar en la zeolita, mientras que los alcanos ramificados quedan excluidos.

En *Atlas of Zeolite Structure Types* se encuentra importante información acerca de las dimensiones de poro de las estructuras. Algunos de estos datos se muestran en la tabla 1.

3.4 Propiedades zeolitas

La estabilidad térmica de las zeolitas varía en un amplio rango de temperaturas. La descomposición térmica para zeolitas de bajo contenido en silicio es aproximadamente a 700 °C, mientras que zeolitas completamente silíceas, como la silicalita, es estable por encima de los 1300 °C. Zeolitas con bajo contenido en silicio son inestables en ácido; mientras que zeolitas de alto contenido en silicio son estables en ácidos minerales de alto punto de ebullición, aunque inestables en soluciones básicas. Zeolitas de bajo contenido de silicio suelen tener estructuras de 4, 6 y 8 miembros en el anillo, mientras que zeolitas más silíceas contienen anillos de 5 miembros. Zeolitas de de bajo contenido en silicio son hidrofílicas, mientras que

zeolitas de alto contenido en silicio son hidrofóbicas y la transición ocurre a relaciones de Si/Al de aproximadamente 10.

La concentración del catión, su situación y la selectividad de intercambio varía significativamente con la relación Si/Al y juega un importante papel en la adsorción, catálisis y aplicaciones de intercambio iónico. Aunque la concentración de centros ácidos disminuye al aumentar la relación Si/Al, la fuerza ácida y la constante de acidez aumentan cuando disminuye el contenido en aluminio.

La acidez de las zeolitas es importante en las reacciones de transformación de hidrocarburos. Se hallan tanto centros ácidos Bronsted como centros ácidos Lewis y varios métodos se han sido desarrollados para determinar su acidez. El método químico incluye la desorción a temperatura programada (TPD), que explota el hecho de que se requiere más energía térmica para separar una base de sitios ácidos fuertes que para separarla de sitios ácidos más débiles. Las bases típicas utilizadas son amoníaco o piridina. Este método no puede distinguir entre los sitios de Bronsted o Lewis.

Los aspectos termodinámicos y cinéticos de los procesos de intercambio iónico en zeolitas son áreas activas de investigación. Las isothermas de intercambio iónico proporcionan una medida de la selectividad de un ión sobre otro. Las isothermas también proporcionan información sobre las transformaciones entre fases durante el intercambio o si el intercambio es limitado debido a la exclusión de un catión. En algunos casos, un catión no puede acceder a partes del cristal debido a su gran tamaño (ión tamizado), o el catión ocupa demasiado volumen intrazeolítico (exclusión de volumen) lo que excluye a otros iones. En una zeolita en particular, pueden haber varios sitios para los cationes, como se muestra en la figura 3-7 para la zeolita Y. Estos sitios tienen energías específicas y poblaciones de cationes características.

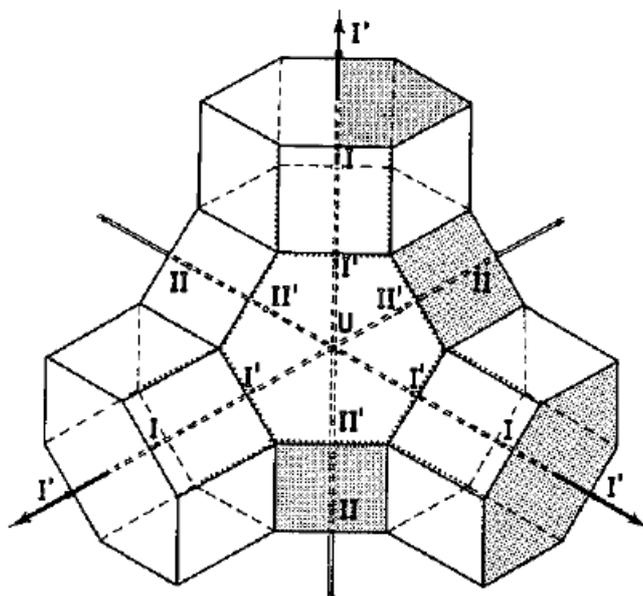


Figura 3-7 Posición de los cationes en la estructura faujasita.

3.5 **Características y aplicaciones de las zeolitas**

Las zeolitas se caracterizan por la propiedad exclusiva de que su superficie interna es muy accesible y puede componer más del 98% de la superficie total. Las áreas superficiales son típicamente del orden de 300-700 m²/g.

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales.

De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

a) Adsorción: Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N₂, He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada (300-800 m²/g), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina...) entre las que destacan:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños (Barrer, 1959).
- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbato).

Como consecuencia de estas propiedades las zeolitas se aplican con buenos resultados en el secado de gases (Hershs, 1961) y líquidos (Hales, 1971) y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas (Methivier, 1998). En la tabla 1 se muestran las aplicaciones de adsorción (purificación y separación) de las zeolitas.

Tabla 1 Aplicaciones comerciales de adsorción y de tamiz molecular de las Zeolitas.

A. Purificaciones	B. Separaciones Bulk
Secado: gas natural (incluye Gas Natural Liquado) gas de craqueo (plantas de etileno) ventanas aislantes refrigerante	Separaciones de n/iso-parafinas Separación del xileno
Remoción de CO ₂ : gas natural, gases de combustión (CO ₂ + N ₂) destilación criogénica del aire	Separación de olefinas Separación de disolventes orgánicos
Desulfuraciones	O ₂ del aire
Endulzamiento del gas natural y gases licuados del petróleo	Separaciones de CO ₂ , NO ₂ , NH ₃
Reducción de la contaminación: eliminación de Hg, NO _x , SO _x	
Eliminación de yoduros orgánicos e inorgánicos de corrientes de alimentación de la síntesis de de ácido acético comercial	Separación del azúcar Separación de aminoácidos, n-nitrosoaminas

b) Intercambio iónico: La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas.

La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes. Distintos autores (Barrer, 1966, 1968 y 1969; Sherry, 1966 y 1968; Keane, 1994 y 1996; Halász, 1996) han publicado estudios de equilibrios de intercambio iónico y selectividad catiónica con cationes alcalinos y alcalinotérreos fundamentalmente. La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cuál se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc., aunque la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas se ha utilizado fundamentalmente en la preparación de catalizadores específicos, siendo numerosos los trabajos que tratan de relacionar la actividad catalítica con el grado de intercambio y el catión intercambiado (Sherry, 1970; Armor, 1998). En la tabla 2 se muestran las principales aplicaciones y las ventajas del intercambio iónico de las zeolitas.

Tabla 2 Aplicaciones y ventajas del intercambio iónico.

Aplicaciones	Ventajas
Eliminación de Cs ⁺ y Sr ⁺² Radioisótopos-LINDE AW-500, Mordenita, clinoptilolita	Estable a la reacción ionizante Baja solubilidad, estabilidad dimensional Alta selectividad
Eliminación de NH ₄ ⁺ de aguas residuales- LINDE F, LINDE W, clinoptilolita	Selectividad al NH ₄ ⁺ frente a otros cationes Elimina Ca ⁺² y Mg ⁺² por intercambio iónico selectivamente, sin problemas medioambientales
Constructor de detergentes zeolita A, zeolita X (ZB-100, ZB-300)	
Almacenamiento de residuos radioactivos Acuicultura(AW-500, clinoptilolita)	del mismo modo que en la eliminación de Cs ⁺ y Sr ⁺² Selectivo al NH ₄ ⁺
Diálisis	Selectivo al NH ₄ ⁺
Alimentación NPN de animales	Reduce NH ₄ ⁺ por intercambio selectivo a niveles no tóxicos
Eliminación y recuperación de metales Fertilizantes de intercambio iónico	Altas selectividades a varios metales Intercambian los nutrientes de las plantas como NH ₄ ⁺ y K ⁺ y los liberan lentamente en el

c) Actividad catalítica: Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, deshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H₂S, oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido (Química Fina)(Chen, 1988; Weitkamp, 1991 y 2000; Castellanos, 1992).

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita.

La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica (Hölderich, 1988, Tanabe, 1999). En la tabla 3 se muestran las aplicaciones catalíticas de las zeolitas.

Tabla 3 Aplicaciones de las zeolitas en catálisis.

<p>Reacciones inorgánicas: oxidación de H₂S reducción de NO con NH₃ oxidación de CO, reducción hidrogenación de CO₂ H₂O → O₂ + H₂</p> <p>Reacciones orgánicas: Aromatizaciones (hidrocarburos C₄) Aromáticos (desproporciónación, hidroalquilación, hidrogenización hidroxilación, nitración, oxidación, oxihalogenación, deshidrociclación, etc.) Condensación aldólica</p> <p>Alquilación (anilina, benceno, bifenil, etilbenceno, naftaleno, poliaromáticos, etc.) Reordenamiento Beckmann (ciclohexano a caprolactama) Hidrogenación quiral (enantioselectiva) CH₄ (activación, oxidación fotocatalítica)</p> <p>Decloración de cloroaromáticos Cloración de difenilmetano</p> <p>Oxidación de clorocarbonados Descomposición de clorofluorocarbonados Hidrogenación de cinamaldehido Síntesis de ester cinamato Ciclohexano (aromatización, isomerización, oxidación, apertura de anillo)</p>	<p>Conversión de hidrocarburos: Alquilación Craqueo Hidrocrqueo Isomerización</p> <p>Deshidratación Epoxidación (ciclohexeno, olefinas, α-pineno, propileno, estireno)</p> <p>Reacción Friedel-Craft de compuestos aromáticos (alquilación de butilfenol con cinamil alcohol) Reacción Fischer-Tropsch (hidrogenación de CO)</p> <p>Gasolinas a partir de metanol</p> <p>Metanación Reducción MPV (Meerwin-Ponndorf-Verley) (transferencia de hidrogeno en cetonas Insaturadas) Oxihalogenación de aromáticos Reacción Heck (acetofenona + acrilato → ester acrilato) Hidrogenación y deshidrogenación Hidrodesalquilación Reformado</p>
--	--

4. Microondas

4.1 Introducción y fundamentos

Desde 1946 se conoce la posibilidad de calentar materiales mediante la aplicación de ondas electromagnéticas en la banda de microondas. El origen de este calentamiento nace de la interacción del campo electromagnético con las moléculas o partículas que tienen una distribución de carga o spin no nulos, bien desplazándolas de lugar (fenómeno de conducción), bien haciéndolas girar alrededor de su posición de equilibrio (fenómeno de polarización). Cuando el campo electromagnético cambia de dirección muy rápidamente, las partículas y moléculas intentan seguir estos cambios, bien desplazándose de un lado a otro del material, bien girando sobre sí mismas, como muestra la figura 4-1. Estos movimientos provocan fricciones que generan calor en el interior del material.

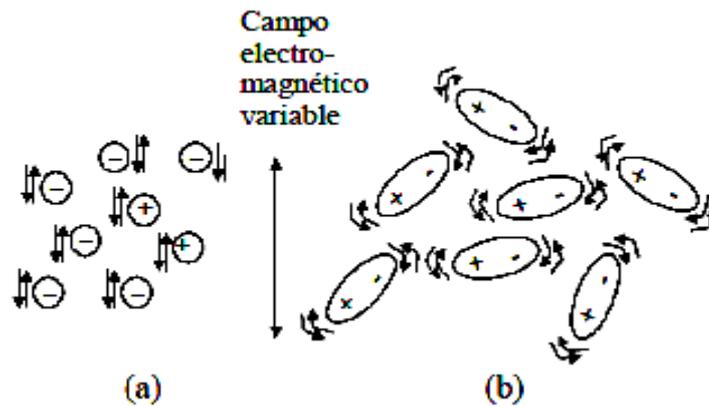


Figura 4-1 Efecto molecular en la interacción del campo electromagnético con la materia: (a) redistribución de la carga, (b) redistribución dipolar.

Esta generación “volumétrica” del calor por microondas es su ventaja fundamental frente a otros tipos de calentamiento convencionales como el de contacto o el de convección. En un horno convencional, el horno es el que calienta el producto y, la conducción del calor desde la superficie del producto hacia su interior es un fenómeno lento. Sin embargo, en el calentamiento por microondas es el material sensible a la radiación el que calienta el horno, es decir, la generación de calor se produce en el propio material, lo que reduce enormemente el tiempo necesario para obtener en zonas interiores una determinada temperatura.

$$Q_{gen} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E_{rms}(x, y, z, t)|^2$$

Esta ecuación en principio permite obtener el calor generado en un punto de un cuerpo irradiado por microondas en función de la frecuencia de trabajo, del campo eléctrico y del factor de pérdidas (ϵ'') en dicho punto. No obstante, la distribución de campo electromagnético a lo largo del material dependerá asimismo de la frecuencia de trabajo, de la geometría del horno o aplicador donde se realiza la irradiación y de la constante dieléctrica del material (ϵ'), que puede, en general, variar en distintas zonas del producto y en el tiempo.

Tanto la constante dieléctrica como el factor de pérdidas dependen del material a procesar y, por ello, resulta de vital importancia una correcta caracterización dieléctrica del producto. Existen distintas técnicas de medida de la permitividad eléctrica, todas ellas basadas en la medida de los parámetros de dispersión de redes de microondas de geometría conocida y que albergan en su interior una muestra del material que se pretende medir. Este conocimiento de los parámetros de dispersión hace del analizador de redes vectorial (figura 4-2) un instrumento básico en la caracterización dieléctrica de materiales. Finalmente, debido a la complicación numérica que representa la disipación del campo eléctrico en la muestra, solo en la guía de ondas se sabrá la temperatura alcanzada por la muestras.

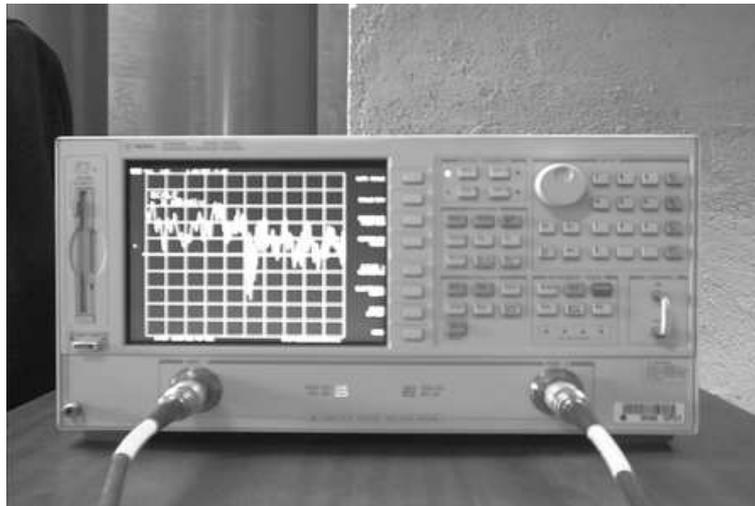


Figura 4-2. Analizador de redes vectorial

4.2 *Horno microondas*

Las ventajas que aporta el calentamiento por microondas frente a procedimientos convencionales lo hacen especialmente indicado en aquellas etapas de la fabricación de un determinado producto que requieran una velocidad de procesado elevada y que necesiten de la aportación exterior de calor. Un diseño adecuado de un sistema de microondas para una determinada aplicación requiere, fundamentalmente, la caracterización dieléctrica de los materiales que participan en el proceso y, a partir de ella, una etapa de simulación por ordenador hasta obtener un equipo que proporcione la distribución de campo deseado sobre la muestra, minimice la reflexión del sistema y, si se trata de un horno continuo, evite la radiación de energía microondas al exterior mediante filtros. La utilización de hornos microondas en catálisis heterogénea no está extendida y representa el objeto principal de estudio. Los principales objetivos son sensibilidad y conversión bajo un campo electromagnético.

4.3 Consideraciones técnicas

Para cada potencial aplicación se debe hacer una cuidadosa evaluación para determinar si el calentamiento con microondas es la mejor alternativa. Las siguientes consideraciones guiarán su proceso de evaluación:

Características del material

La capacidad para cada material de calentarse bajo la exposición de energía de microondas es determinada por una propiedad llamada el factor de pérdidas (ϵ''). Materiales con factores de pérdidas entre 0.01 y 1 se calientan adecuadamente a frecuencias de microondas. Sin embargo, estos valores deben considerarse como unas directrices, ya que el factor de pérdidas es dependiente de la temperatura, la frecuencia y el contenido de humedad. Por ejemplo, algunas cerámicas no se calientan a temperatura ambiente pero se calentarán eficazmente a 500 °C. La capacidad de otros materiales, como resinas poliméricas y cerámicas de absorber energía de microondas puede ser mejorada mediante la formulación de sensibilizadores dieléctricos.

La sensibilidad del material al rápido calentamiento también se debe considerar. La velocidad a la que el material puede ser calentado sin daños limita la velocidad en que la energía de microondas puede ser aplicada. Por ejemplo el secado demasiado rápido de los moldes cerámicos causa grietas y burbujas, y el molde no puede ser reutilizado. Los materiales que deben ser calentados lentamente para mantener su integridad podrían desenvolverse mejor con una combinación de microondas/sistema de calefacción convencional: la energía de microondas sólo se aplica en la porción del proceso para la que es más adecuada.

Profundidad de penetración

La energía de microondas puede penetrar hasta 50 cm para materiales con un bajo factor de pérdidas pero solo unos pocos centímetros para materiales de factores altos como el agua.

Frecuencias

Las frecuencias de microondas para la utilización en la industria asignadas por la FCC (Comisión Federal de Comunicaciones) son 915 y 2450 MHz. La mayoría de las aplicaciones utilizan 2450 MHz porque las unidades de microondas son de menor tamaño y más fáciles de utilizar y el desarrollo del generador está más avanzado. Pero trabajar a 915 MHz es más económico si se requieren aplicaciones de más de 60 KW de potencia. También se puede lograr una penetración más profunda con 915 MHz.

Potencia

La velocidad de calentamiento del material se rige por la cantidad de potencia alimentada al mismo. El nivel de potencia requerido para calentar una muestra se calcula en base a las propiedades del material para un caudal determinado y las temperaturas inicial y final. El nivel de potencia y la estimación de su eficacia se confirman posteriormente mediante pruebas con los equipos. La temperatura del material se ajusta con un control preciso del nivel de potencia y la velocidad de alimentación del proceso.

4.4 **Equipamiento necesario**

Los equipos de calentamiento por microondas son válidos tanto para procesos discontinuos como continuos. Estos equipos incluyen

- Alimentación de corriente continua: proporciona la potencia necesaria para generar la energía de microondas.
- Magnetron o Klystron: convierte la energía suministrada en energía de microondas.
- Equipo de aplicación y manipulación: aplica la energía de microondas a la muestra.
- Controles: controles electrónicos, instrumentación y automatización.

Los magnetrones generan energía de microondas de hasta 0,915 GHz a 60 kW y de hasta 2,45 GHz a 6 kW. Los Klystrones generan mayor energía para aplicaciones especiales. Los aplicadores dirigen la energía de microondas al material. El aplicador más común es la cavidad multimodo, que es esencialmente una caja rectangular que proporciona un campo uniforme de manera razonable. Aplicadores con formas personalizadas están disponibles para procesos que requieren sistemas de manipulación especiales.

Un sistema de calentamiento por microondas está compuesto fundamentalmente por un generador de microondas, un aplicador o cavidad resonante de microondas donde se introduce el material a procesar, y un tramo de guía de ondas que conecta el generador con la cavidad. Se emplean guías de onda dado que la señal transportada es una portadora de alta potencia y, por tanto, no puede ser transmitida por líneas coaxiales. El generador habitual en las aplicaciones de calentamiento es el magnetron, un dispositivo que permite generar una portadora de elevada potencia a frecuencia de microondas. La cavidad es metálica y puede presentar una geometría arbitraria, aunque, debido a la sencillez de fabricación, la gran mayoría de las utilizadas en aplicaciones industriales son rectangulares o, en menor medida, cilíndricas.

Adicionalmente, el sistema puede incorporar otros dispositivos como un circulador y una carga de agua con el fin de evitar que las posibles reflexiones debidas a la desadaptación entre guía y cavidad puedan afectar al magnetron, o elementos móviles en el interior de la cavidad que bien desplacen el producto (por ejemplo, platos giratorios), bien modifiquen las condiciones de contorno de la cavidad y provoquen la excitación de distintos modos electromagnéticos en función del tiempo (agitadores de modos). En ambos casos, dado que resulta difícil obtener una distribución de campo eléctrico homogénea a lo largo del producto, se pretende que en media temporal esta distribución de campo sí se aproxime a una homogénea.

En aplicaciones que realizan un procesado continuo es necesario que el aplicador sea abierto, es decir, disponga de unas zonas de entrada y salida del producto a procesar. En tales casos, es necesario añadir un banco de filtros de entrada y de salida con el fin de evitar radiaciones hacia el exterior.

El diseño de todo el sistema de calentamiento irá dirigido, en general, a conseguir una distribución de campo eléctrico homogénea o, en algunas aplicaciones, con un patrón predeterminado. Este diseño requerirá el uso de herramientas de simulación electromagnética basadas en métodos numéricos (fundamentalmente diferencias finitas en el dominio del tiempo y elementos finitos en el dominio de la frecuencia), tanto para conocer la distribución de campo en la cavidad como para, a partir de ella, intentar reducir la posible desadaptación entre línea y carga y diseñar adecuadamente los filtros necesarios. En la figura 4-3 se muestra un esquema de un equipo de calentamiento con microondas.

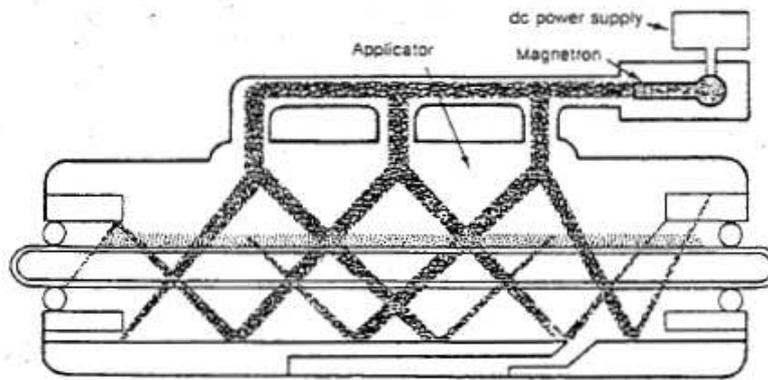


Figura 4-3 Esquema de un equipo de calentamiento con microondas.

4.5 **Ventajas**

Los fabricantes que investigan en nuevos materiales, construyen nuevas plantas o automatizan procesos deberían considerar la posibilidad del calentamiento por microondas para sus aplicaciones de calentamiento especializadas. El calentamiento por microondas es un método de calefacción rápido y eficiente para materiales que son difíciles de calentar por métodos de convección o por infrarrojos, que incrementa la tasa de producción y mejora la calidad del producto.

Nuevas aplicaciones están surgiendo y ganando en popularidad ya que los fabricantes están descubriendo los beneficios únicos del calentamiento con microondas. Debido a que los métodos de calefacción convencional requieren que la transmisión de calor por conducción se produzca desde la superficie del sólido hacia el interior, son lentos e ineficientes para materiales que conduzcan mal el calor.

Penetración rápida del calor

La energía de microondas penetra en el interior de un material homogéneo, calentándolo más uniformemente que los métodos de conducción. No es necesario “absorber” el calor a través del espesor del material, para que el calor pase al interior rápidamente. Las tasas de producción se incrementan más de un 100% para materiales densos, sensibles al calor o altamente aislantes.

Calentamiento selectivo

Dado que diferentes materiales absorben energía de microondas de diferente manera, un producto con varios componentes se puede calentar de forma selectiva. Por ejemplo, medicamentos o catalizadores preenvasados pueden ser esterilizados sin calentar el continente.

Susceptibles de automatización

Además de acortar los normalmente lentos procesos de calentamiento, el calentamiento por microondas es electrónico, por lo que es integrado fácilmente por los fabricantes comprometidos a la automatización de sus procesos.

Mejora de la calidad del producto

A diferencia de los métodos convencionales, el calentamiento por microondas evita la degradación de la resistencia y de las propiedades superficiales del producto causadas por la exposición a altas temperaturas.

Combinación con otros métodos convencionales

La energía de microondas puede ser añadida antes, después o dentro de las unidades convencionales de calentamiento o secado disminuyendo los tiempos de procesamiento hasta en un 75%.

Eficiencia energética

Como medida de la energía calorífica de entrada al material frente a la línea de alimentación de corriente alterna suministrada a la unidad, la eficiencia de la energía de calentamiento mediante microondas respecto del total es de aproximadamente el 50%. Para procesos de calentamiento mediante combustión de combustibles, la eficiencia energética está entre un 10 y un 30%. Así, aunque la electricidad es más cara que el gas natural o el petróleo, los beneficios del calentamiento mediante microondas pueden ser realizados sin ningún incremento en los costos de energía.

Ahorro de espacio

Los equipos de calefacción con microondas ocupan de un 20 a 35% de la superficie ocupada por las unidades de calefacción convencionales.

4.6 Aplicaciones

La alta velocidad, los pequeños espacios requeridos y el control electrónico del calentamiento por microondas, lo hacen atractivo para empresas que están modernizando instalaciones e incrementando la automatización de sus procesos.

Caucho

El calentamiento con microondas ahorra energía durante el precalentamiento discontinuo del caucho antes de su moldeado en piezas tales como juntas. La vulcanización del caucho, que requiere de fortaleza y resistencia del material, se ha convertido de un proceso por lotes en uno continuo. Calentamientos por aire caliente, autoclaves o baños salinos son lentos y difíciles debido a la pobre conducción del calor de caucho. Pero la energía de microondas calienta el caucho, hasta cinco veces más rápido que mediante aire caliente. El caucho calentado por microondas puede ser extruido y vulcanizado de forma continua, dando como resultado diferentes productos como burletes o juntas de expansión.

Fundición a la cera perdida

El calentamiento por microondas puede ayudar a convertir procesos de fundición a la cera, para piezas de gran precisión como alabes de turbinas, de un proceso discontinuo (por lotes) en uno continuo. Los moldes refractarios de las piezas se forman alrededor de una cera modelo. La energía de microondas calienta los moldes, fundiendo la cera. La cera fundida sale del molde y es recogida y reutilizada, mientras que el molde se guarda para la fundición. El uso de calentamiento por microondas en lugar de autoclaves para desparafinado,

- Reduce los requerimientos de energía en un 90%.
- Ahorra trabajo en el desparafinado, quemado y limpieza de los moldes en un 80%.
- Recupera las ceras para su reutilización.
- Mejora la calidad del producto.

Cocción de cerámicas

La composición final de materiales cerámicos depende en gran medida de la cantidad de tiempo y la temperatura a la que son cocidos. Se requieren altas temperaturas para conseguir la resistencia y composición deseadas. Análisis de

laboratorio sobre cocción con microondas, más rápida que la cocción convencional, han obtenido compuestos cerámicos inalcanzables con los hornos convencionales. Las investigaciones de estos compuestos cerámicos muestran dureza y pureza superiores. Estas potenciales propiedades conducen a una gran cantidad de aplicaciones para materiales que requieren un alto rendimiento, como las piezas de un motor o las toberas de los cohetes. Se espera un gran crecimiento en esta área en los próximos 10 años para estos materiales en la industria automovilística, aeroespacial y en el campo de la informática.

Fabricación de materiales compuestos

Aplicaciones de calentamiento por microondas para la fabricación de materiales compuestos están emergiendo en la industria aeroespacial y automovilística, aunque poca información es disponible sobre sus usos. Hojas compuestas construidas a partir de capas de materiales tales como fibra de vidrio o nylon podrían estar unidas por calefacción con microondas. Por ejemplo, el adhesivo para los paneles compuestos de las puertas de los automóviles se cura con energía de microondas a razón de un ensamblaje por minuto, una tasa inalcanzable por cualquier otro método.

Procesamiento químico

El gran potencial de crecimiento en la industria de transformación química reside en el alto valor de los productos finales que justifica la inversión en el equipo de calentamiento por microondas. Aunque la mayoría de aplicaciones están patentadas, tres tipos generales han surgido.

La energía de microondas es eficaz para el secado de materiales sensibles al calor que deben estar 100% libres de agua residual. Los métodos convencionales requieren de altas temperaturas y largos tiempos para eliminar las últimas trazas de agua, y muchos productos se degradan bajo estas condiciones.

La energía de microondas es eficaz para calentar fluidos. Se puede asegurar la aplicación uniforme del calentamiento en la fabricación de productos químicos que deben evitar gradientes de temperatura con el fin de conservar las propiedades del material. Se pueden calentar rápidamente los productos químicos a través de zonas de temperatura crítica. Se pueden calentar productos químicos nucleares o tóxicos para descomponerlos, desintoxicarlos o compactarlos.

Trabajos recientes indican que el calentamiento por microondas puede ser eficaz en la modificación de las reacciones sobre catalizadores, especialmente en zeolitas. Cuando las zeolitas son calentadas, inician reacciones químicas en fase gas. Por ejemplo, cuando el neopentano y una zeolita son calentados en un horno a 500 °C, se forma mayor cantidad de isobutano que de metano. Cuando el catalizador es calentado con energía de microondas se modifica la reacción de forma que se obtiene más metano y menos isobutano.

5. Calentamiento de zeolitas con microondas

5.1 Descripción del proceso de calentamiento

La reacción VOCs requiere temperaturas de trabajo que en nuestro caso alcanzan los 450°. Es necesario por lo tanto que nuestro sistema sea estable y regulable a través de la potencia de trabajo en el rango deseado. Para realizar las pruebas de calentamiento de las muestras, se utiliza un microondas con una cavidad multimodo rectangular. Esta cavidad puede verse en la figura 5-1.

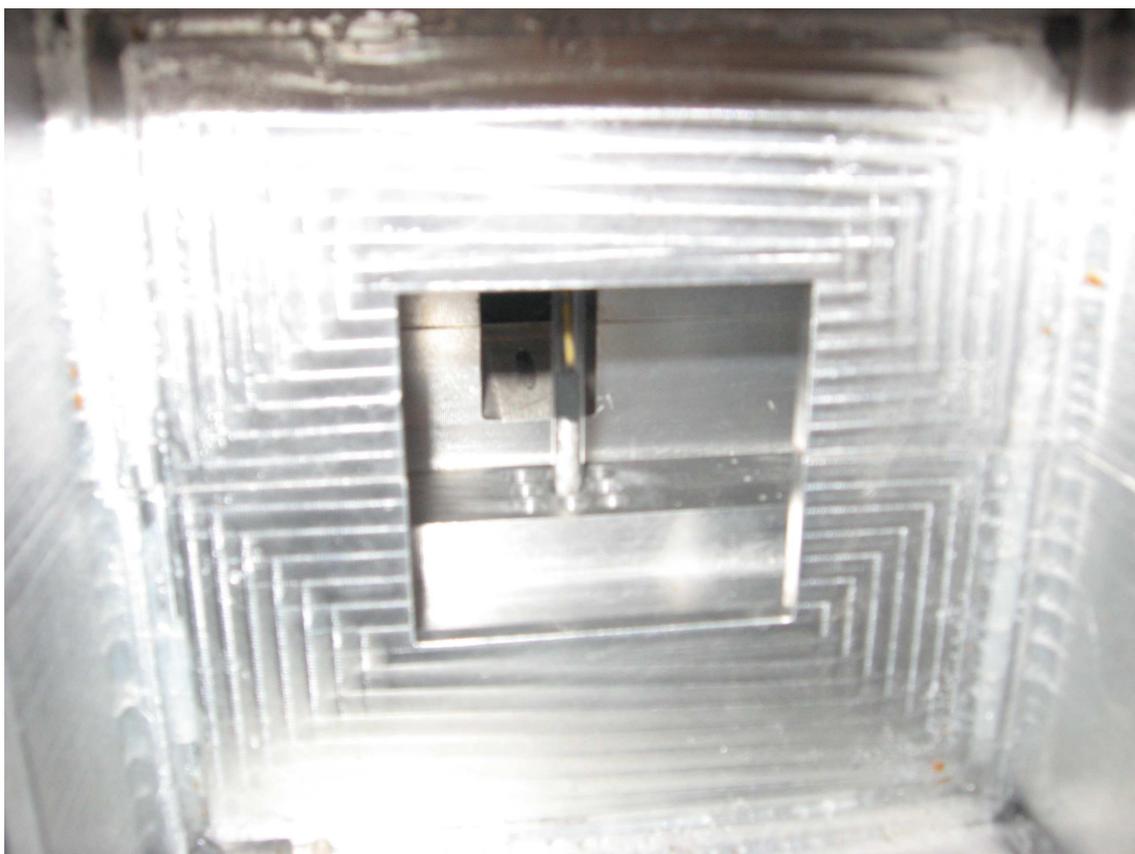


Figura 5-1 Cavidad rectangular.

En el interior de la cavidad se introduce un reactor de teflón con las muestras en forma de pastillas. Se utiliza teflón, porque es un polímero (aislante térmico) que no absorbe radiación a frecuencias de microondas. El reactor de teflón y las pastillas de catalizador se muestran en la figura 5-2. Se emplean pastillas para homogeneizar la compactación entre diferentes muestras.

Para los ensayos de calentamiento se utilizan zeolitas A y Faujasita diluidas en peso con bromuro de potasio o cloruro sódico en proporción 1/3 (m/m) de Zeolita y 2/3 (m/m) de sal. El peso total de la pastilla es de 0,2 g.



Figura 5-2 Muestra, reactor de teflón y pastillas de catalizador.

Para seguir el calentamiento con microondas del material, se utiliza una cámara termográfica de infrarrojos que fotografía cada 3 segundos las muestras. En la figura 5-3 se muestra la cámara termográfica. La medida por termopares o fibras ópticas se ven afectadas dentro de la guía de ondas.

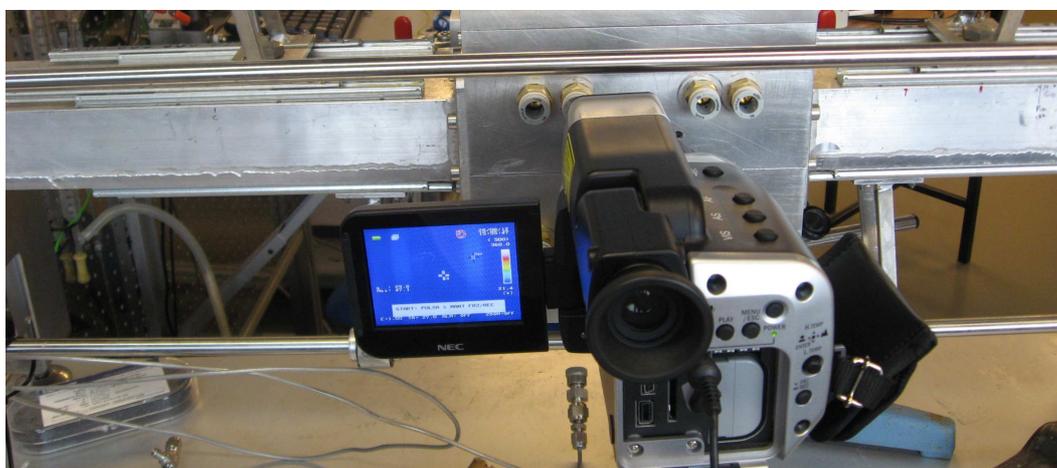


Figura 5-3 Cámara termográfica.

El microondas (se muestra en la figura 5-4) posee un regulador manual de la potencia y una pantalla en la que se muestra la potencia a la que se está trabajando. También se muestra la cantidad de potencia reflejada con signo negativo.



Figura 5-4 Regulador manual de potencia y pantallas de onda generada y reflejada.

Para disminuir la potencia reflejada y con el fin de conseguir el mejor ajuste al centro del nodo y que la radiación a la muestra sea homogénea, el microondas consta de otro regulador de forma cilíndrica en la parte superior a la cavidad. El regulador automáticamente ayuda a buscar el mínimo de radiación reflejada, marcando el ajuste óptimo. Se muestra en la figura 5-5.

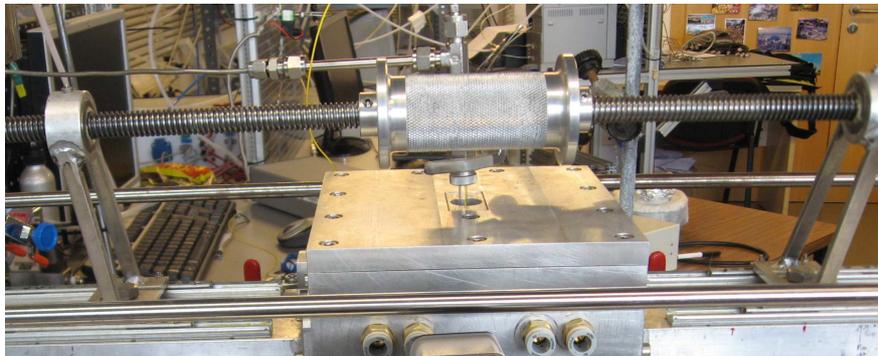


Figura 5-5 Regulador que optimiza la radiación generada.

Posteriormente se obtiene la gráfica del calentamiento del material frente al tiempo.

5.2 Gráfica de calentamiento

En la gráfica de calentamiento se representa la temperatura de la muestra en °C frente al tiempo en segundos. También se muestran los cambios de potencia.

Las gráficas de calentamiento dan un primer pico que coincide con la deshidratación parcial del agua adsorbida en la zeolita. A medida que se aumenta la potencia del microondas se van obteniendo mayores temperaturas hasta que se alcanza un punto en que la temperatura de la zeolita se dispara y no hay forma de estabilizarla a menos que se baje la potencia del microondas. Si se sale del rango de medida, a partir de unos 500 °C la zeolita sublima y se pierde el catalizador.

Una vez que ha salido del rango, es más costoso estabilizarla y se producen sucesivas salidas de rango incluso a menores potencias. Esto es inaceptable para el proceso. En la figura 5-6 pueden verse las sucesivas salidas de rango para una muestra de zeolita A sódica disuelta en bromuro de potasio. Los run away posteriores se producen a menor potencia que el anterior. El sistema es inestable a partir de una cierta temperatura o potencia de trabajo.

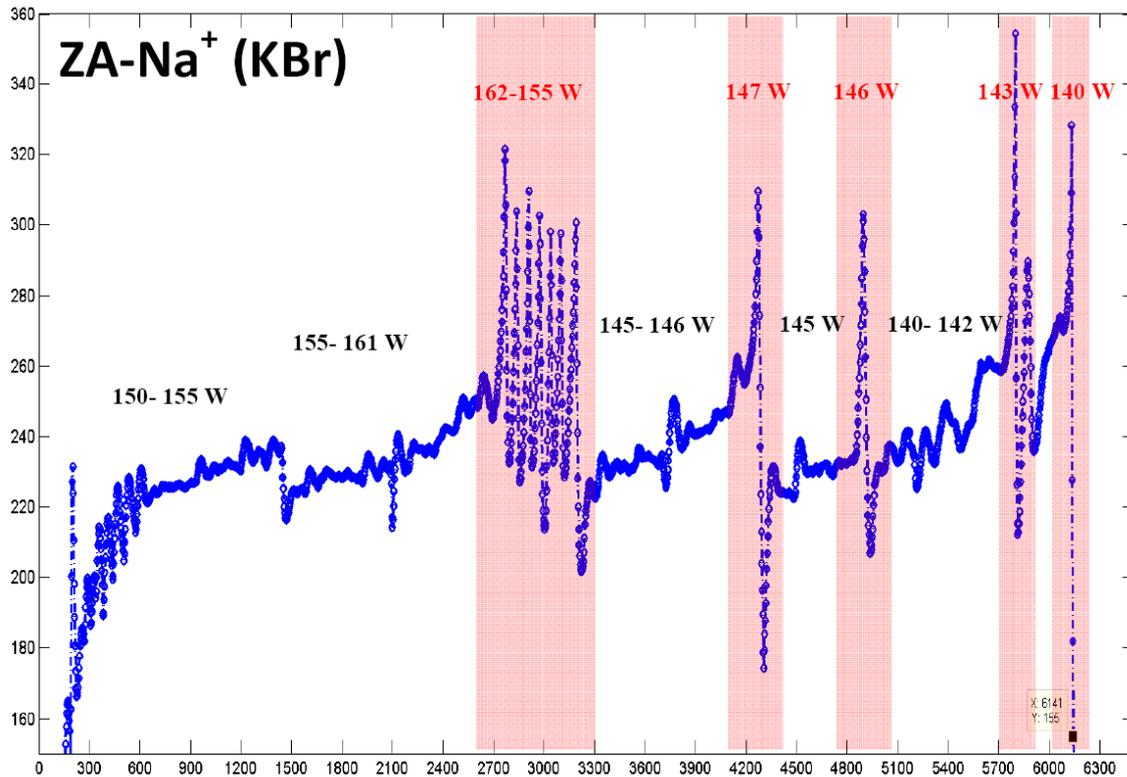


Figura 5-6 Sucesión de run aways en una muestra zeolita A sódica disuelta en KBr

5.3 Run away zeolitas LTA y FAU sódicas

Para el siguiente experimento se utilizan dos pastillas diferentes, una de Zeolita A y la otra de Faujasita, ambas intercambiadas con Na⁺.

En la gráfica de calentamiento se pueden ver dos run away sucesivos. Es curioso que aunque la zeolita A se calienta más que la faujasita, acaba siendo esta última la que

produce el run away. Esto es debido a que la deshidratación de la estructura faujasita se produce antes que en la zeolita A. Ambas estructuras son similares, pero el tamaño de los anillos que forman las ventanas a las grandes cavidades son diferentes. En la zeolita LTA, los anillos que dan acceso a la gran cavidad son de seis miembros para la caja β o sodalita. Mientras que para la estructura faujasita los anillos son de ocho miembros, dando acceso a la caja α . Además, al ser de menor tamaño el anillo de seis miembros (6MR), los cationes se coordinan más fácilmente a ellos taponando las ventanas de la zeolita A. Estas posiciones se muestran en la figura 5-7. El agua completa la coordinación de estos cationes.

Por tanto, es lógico pensar que el agua adsorbida en las estructuras, difundirá hacia el exterior de la estructura más fácilmente a través de ventanas de mayor tamaño. Si además estas ventanas están libres de cationes, la deshidratación será todavía mayor. Este efecto de deshidratación y por tanto salida de rango se muestra en la figura 5-8.

El problema de la estabilidad térmica tiene como origen la movilidad catiónica. Zeolitas compensadas con potasio o protones se calientan menos que aquellas intercambiadas con sodio. No obstante los problemas de estabilidad no desaparecen sino que se retrasan a potencias de trabajo más altas.

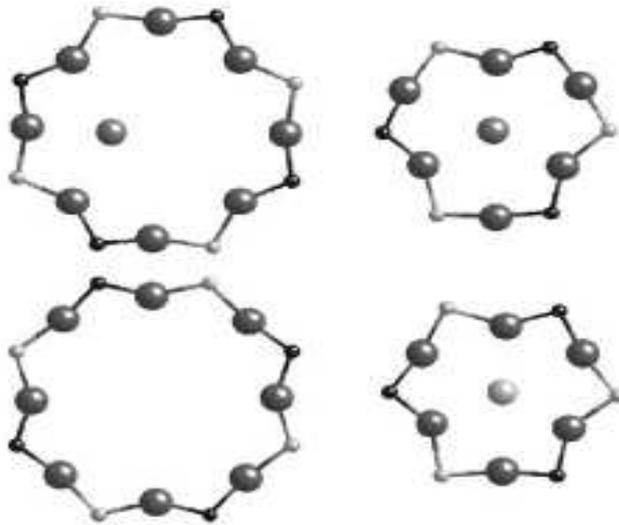


Figura 5-7 Posiciones cationes Na^+ en zeolitas LTA (arriba) y FAU (abajo).

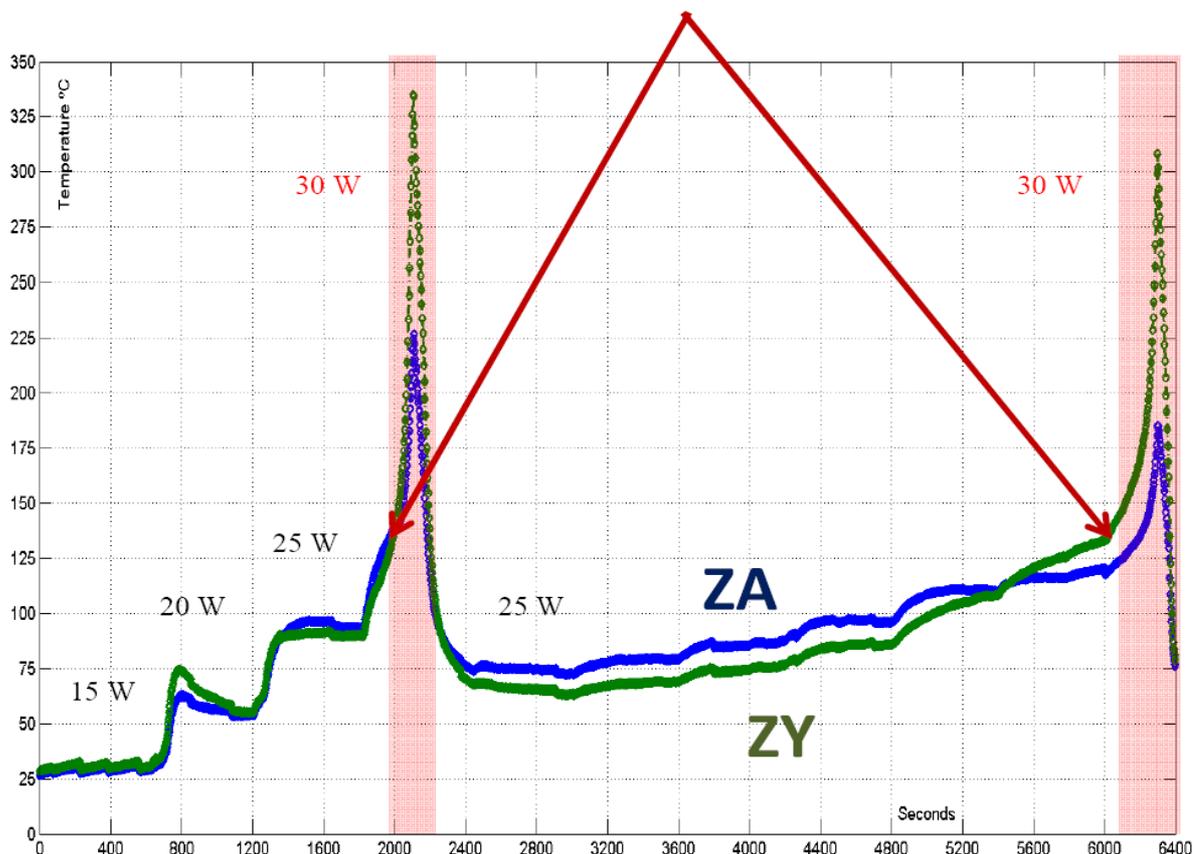


Figura 5-8 Comparación de run away en zeolita A y zeolita Y

5.4 Mezclas de zeolitas e influencia del soporte en las pendientes

Como puede verse en el siguiente experimento, la utilización en las muestras de mezclas de diferentes estructuras zeolíticas (LTA o FAU) y la proporción en que se encuentran en cada una de las muestras, influye en el calentamiento por microondas. En la figura 5-9, puede verse como la adición a la muestra de un 0,001 g de faujasita, hace que mejore el calentamiento para la zeolita LTA. Se consigue aumentar la temperatura de la muestra. La zeolita Y calienta a la zeolita A. Sin embargo el sistema sigue siendo inestable.

La posibilidad de usar una zeolita de baja movilidad para contralar la temperatura de otra estructura con mayor sensibilidad funciona parcialmente. Conseguimos aumentar el rango de temperaturas en la que el sistema estable; no obstante no es suficiente para el techo deseado de unos 450°. El error conceptual proviene de que la radiación se consume mayoritariamente en la Zeolita con mayor coeficiente de pérdida y acaba por desestabilizarse, eso sí a potencias mayores. Se logra

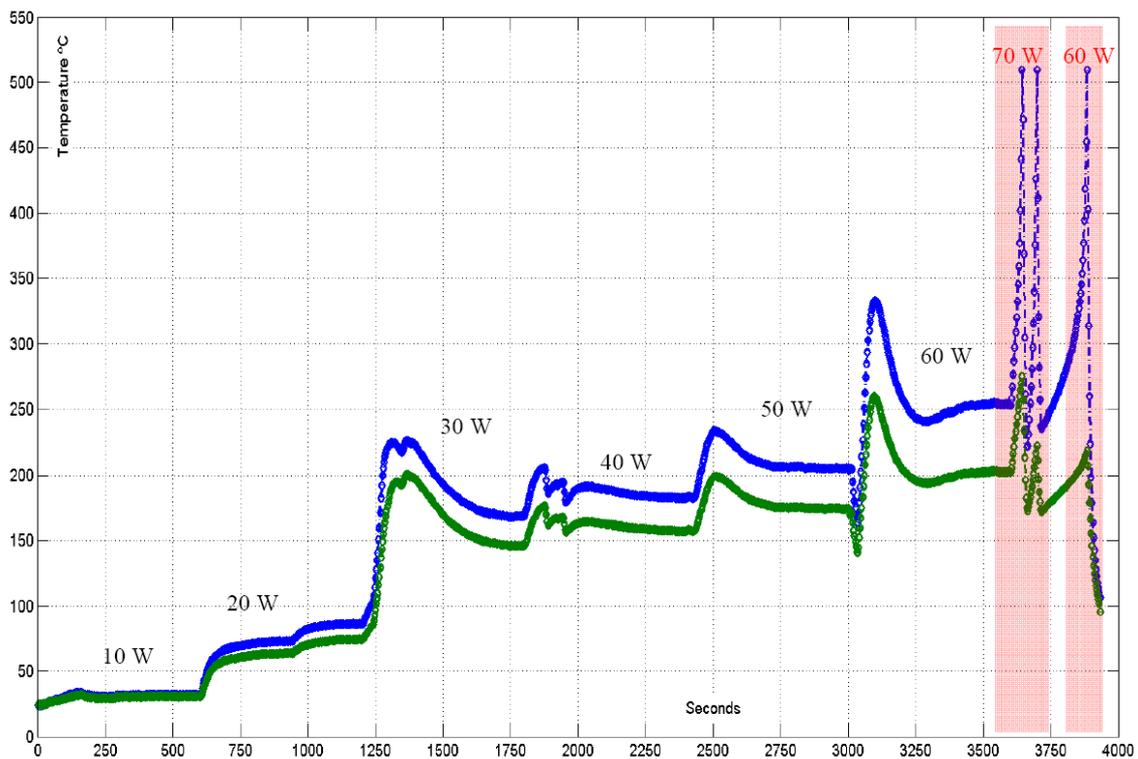
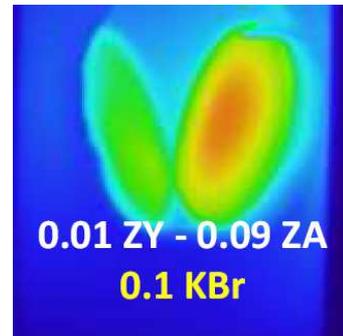


Figura 5-9 Run away mezcla de Zeolita A e Y

El soporte con el que se diluye la zeolita también influye en el calentamiento por microondas. Se obtienen mayores temperaturas para el NaCl que para el KBr. Los cationes Na^+ del NaCl aumentan la temperatura de la muestra en $\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$. El soporte no influye en la pendiente de las curvas de calentamiento. El sistema sigue siendo inestable. Esto puede verse en la figura 5-10.

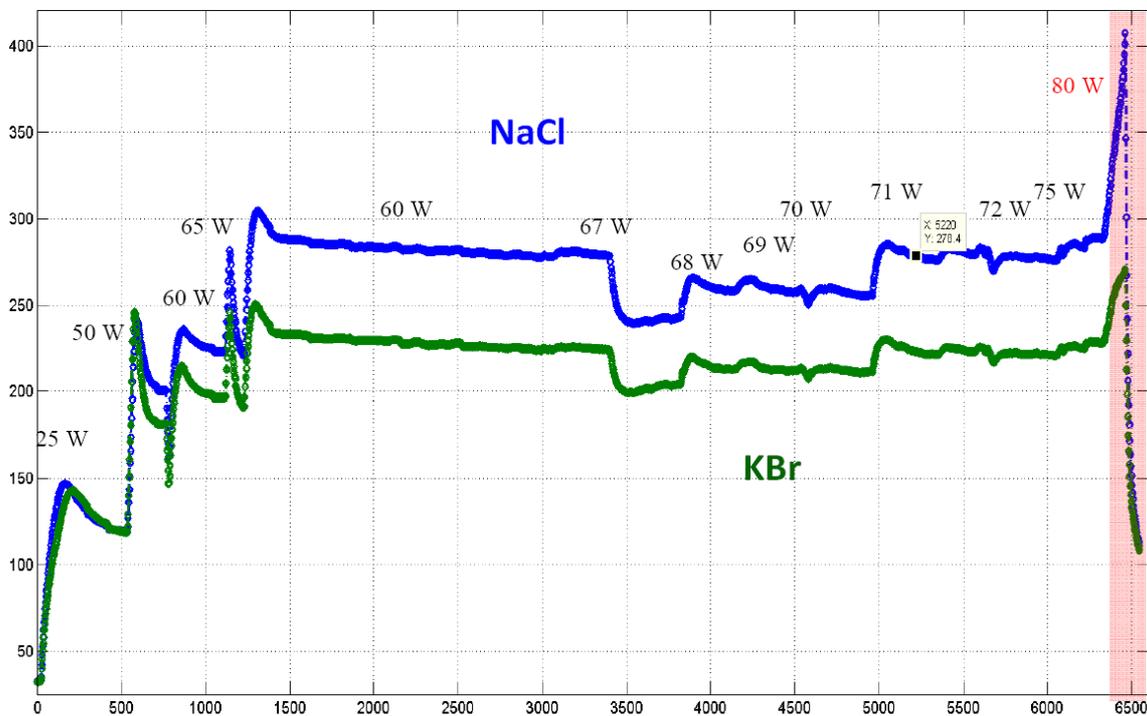
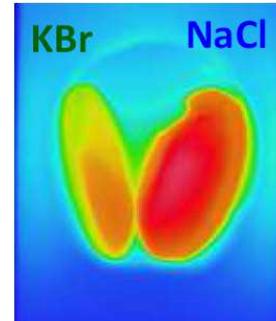


Figura 5-10 Influencia del soporte de la zeolita en las pendientes

5.5 Solución al “run away” o fuera de rango

Para solucionar este problema grave de inestabilidad, se preparan nuevas muestras en las que se añaden óxidos metálicos a las pastillas de catalizador. Se utilizan óxidos de Cu, Co, Ni y Mn. Tanto el CuO como el Co_3O_4 son sensibles al calentamiento por microondas y se consigue eliminar el run away, como puede verse en la figura 5-11. Se alcanzan temperaturas de 450 °C y el sistema es estable. En realidad, lo que conseguimos es hacer que el sistema se caliente más en la región de potencias donde la Zeolita sigue siendo estable. En nuestro trabajo hemos comprendido que el problema de inestabilidad térmica no se origina por una temperatura alta de la Zeolita sino por una potencia alta. Al añadir un material con mayor pérdida dieléctrica, el catalizador se calienta más sin tener que subir la potencia hasta la región inestable.

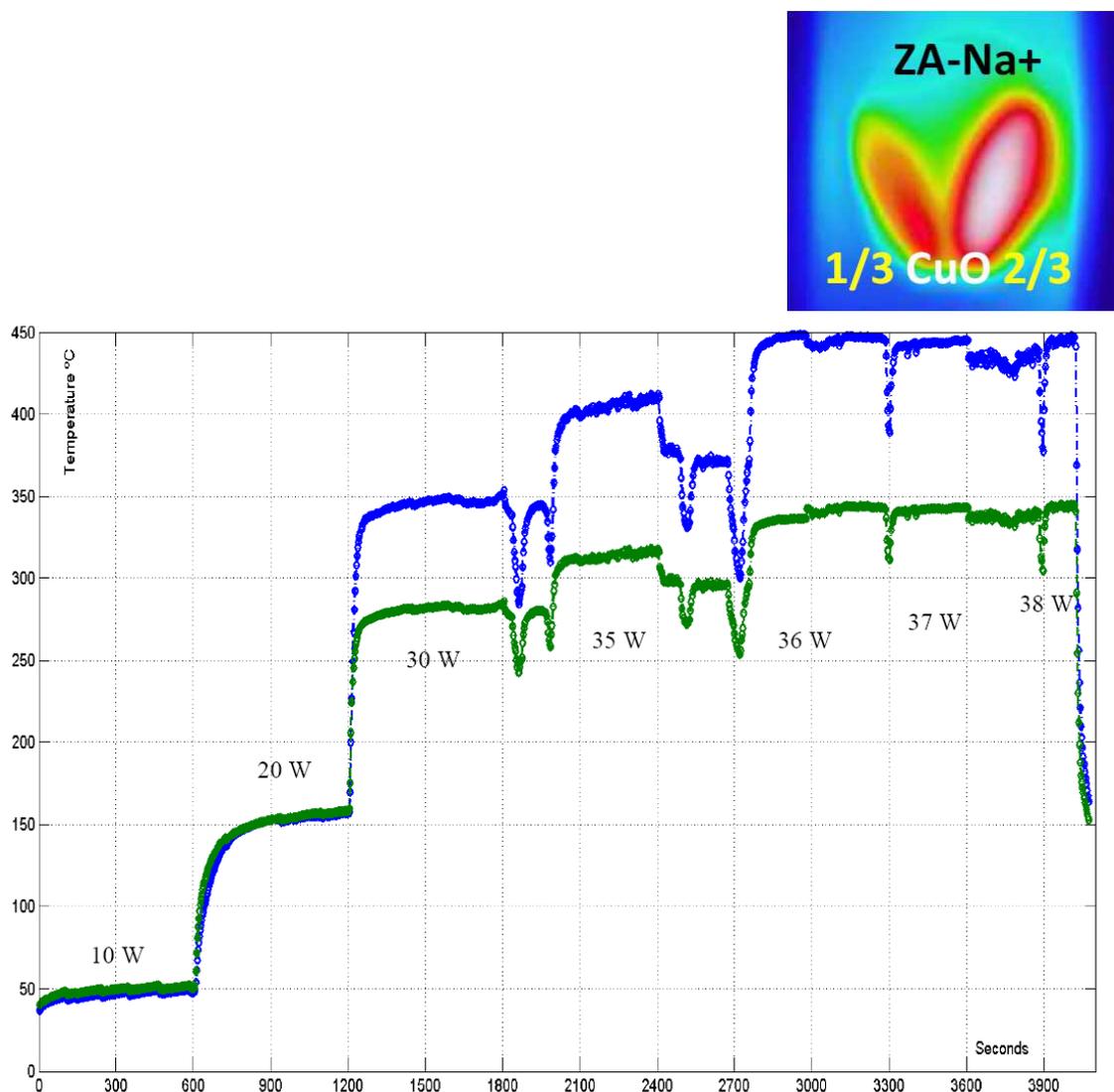


Figura 5-11 Sistema estable al añadir óxido de cobre

En este punto del trabajo la necesidad de incluir Zeolitas en la composición de catalizador es opcional. La superficie específica del CuO es baja, con lo que es necesario mejorar la actividad. Se realizan pruebas con oxido de cobre mesoporoso, pero persiste el problema del run away. Este experimento puede verse en la figura 5-12. La estructura mesoporosa del CuO colapsa con la temperatura, al formarse cristales más compactos la pérdida dieléctrica aumenta y la temperatura se dispara.

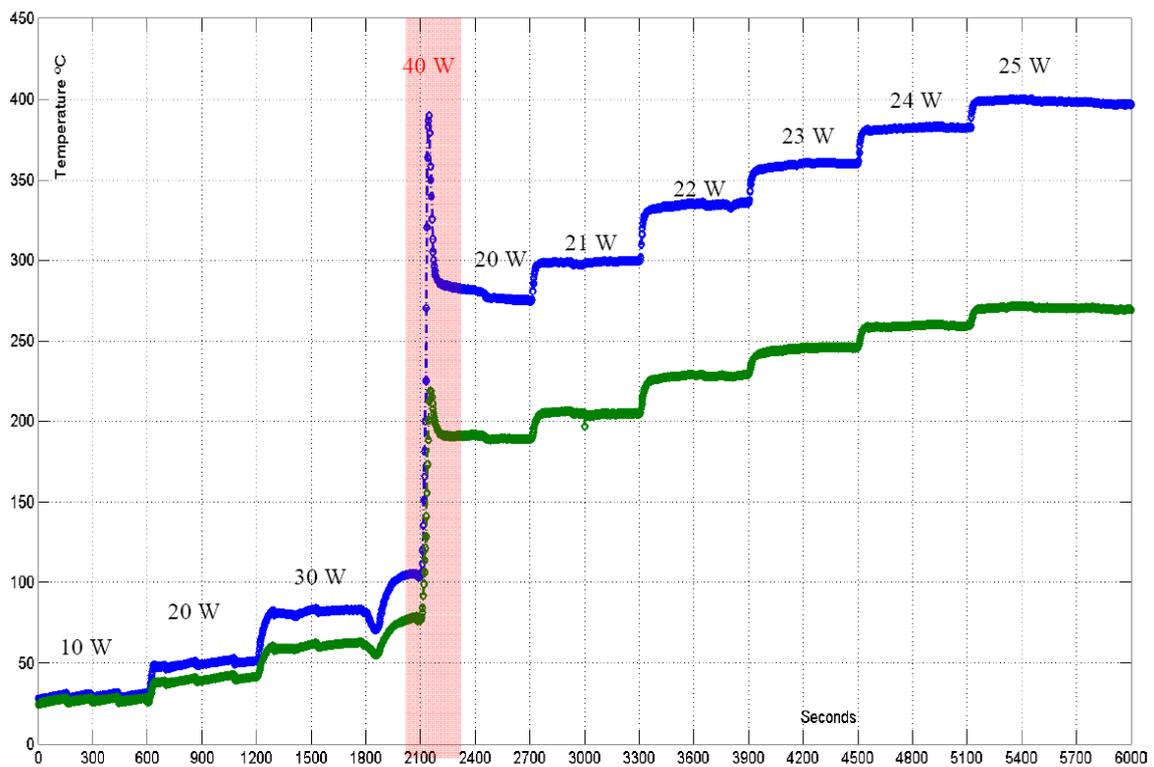
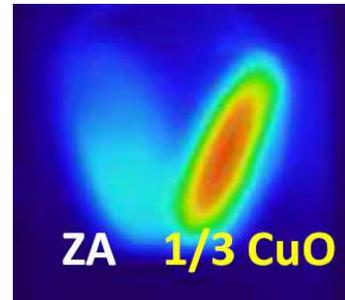


Figura 5-12 Run away oxido de cobre mesoporoso

Otra alternativa al uso de óxidos metálicos simples es el uso de óxidos mixtos. Se plantea utilizar perovskitas, muy sensibles al calentamiento con microondas. Conceptualmente representan las perovskitas presentan la ventaja de ser centros activos para la combustión y además presentan una mayor posibilidad en su formulación. Por esa razón, se toma la decisión de continuar nuestro estudio con perovskitas como material sensible y estabilizante.

6. Perovskitas

6.1 Generalidades y Propiedades Cristalinas

La perovskita (CaTiO_3) es un mineral escaso en la corteza terrestre que cristaliza en forma ortorrómbica (pseudocúbica). Fue descubierta en los montes Urales en Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose en 1839 y fueron denominadas de esta manera en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievitch Perovsky. Perovskita también es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura. Las perovskitas, que por lo general, forman estructuras cúbicas, presentan comportamiento desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos y ferroeléctricos. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas.

La estructura perovskita tiene la estequiometría general ABX_3 , donde “A” y “B” son cationes (iones con carga positiva) y “X” es un anión (ión con carga negativa, generalmente oxígeno). Los cationes “A” y “B” pueden tener una gran variedad de cargas aunque en el mineral perovskita original (CaTiO_3), el catión A es divalente (Ca^{+2}) y el catión B tetravalente (Ti^{+4}).

La estructura de una perovskita cúbica ideal se muestra en la figura 6-1, donde los cationes A se sitúan en las esquinas del cubo, y el catión B en el centro del cubo con los aniones oxígeno centrados en las caras del cubo formando un octaedro. El grupo espacial de perovskitas cúbicas es $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

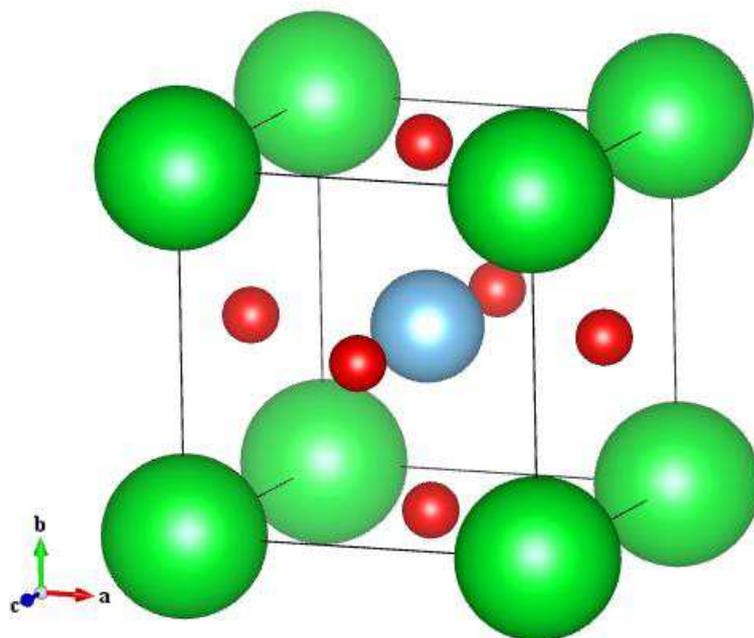


Figura 6-1 Celda unidad de una perovskita cúbica.

La duplicación del ordenamiento ideal para la perovskita, por imposición de un ordenamiento tipo NaCl, conlleva a otra estructura cúbica, el grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, con parámetros de red dobles que el modelo ABX_3 .

Para modificar las perovskitas conocidas actualmente, se combinan elementos como bario, potasio, estroncio, calcio ó en general elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos ó una tierra rara como el Lantano (para ocupar las posiciones A) y aproximadamente 50 elementos estables de la tabla periódica, correspondientes a los metales de transición, como Fe, Mn, Cr, Mo (para ocupar las posiciones B). Las posiciones X pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los halógenos como flúor, cloro o bromo; aunque generalmente es ocupada por el oxígeno.

Algunas perovskitas difieren de la forma y composición ideal; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con los cationes B que hay en los vértices, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes B. Estos movimientos pueden representarse asociando la celda unidad ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo.

Se puede considerar una descripción de la estructura perovskita ideal uniendo las esquinas de los octaedros BO_6 con los cationes A intersticiales como se muestra en la figura 6-2.

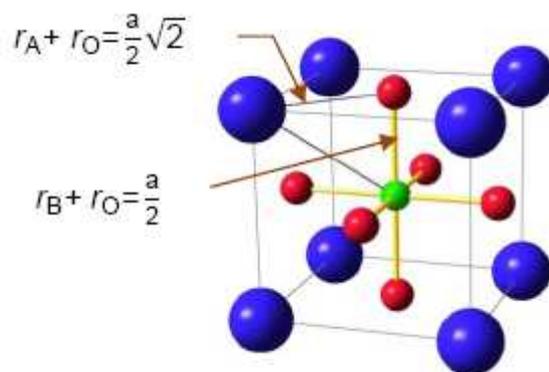


Figura 6-2 Relación entre los radios de una perovskita cúbica ideal

En una idealizada perovskita cúbica construida de esferas rígidas, cada catión es del tamaño perfecto para estar en contacto con un anión oxígeno; entonces los radios de los iones pueden estar relacionados:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Donde R_A , R_B , y R_O son los relativos radios iónicos de los cationes A, B, y del ión oxígeno respectivamente.

Sin embargo, con la disminución del tamaño del catión A, se alcanzará un punto en el que los cationes son demasiado pequeños para permanecer en contacto con los aniones de la estructura cúbica. Por ello los enlaces B-O-B se curvan ligeramente, los octaedros BO_6 se inclinan para que algunos aniones se pongan en contacto con el catión A. Para permitir esta distorsión, se introduce una constante “t” en la ecuación anterior, así:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

La constante “t” es conocida como el factor de tolerancia, y puede ser utilizada como una medida del grado de distorsión de una perovskita desde la estructura cúbica

ideal. De este modo, cuanto más cercana es a una estructura cúbica, más cercano es el valor del factor de tolerancia a la unidad. Esta distorsión desde la estructura cúbica a la ortorrómbica se muestra en la figura 6-3.

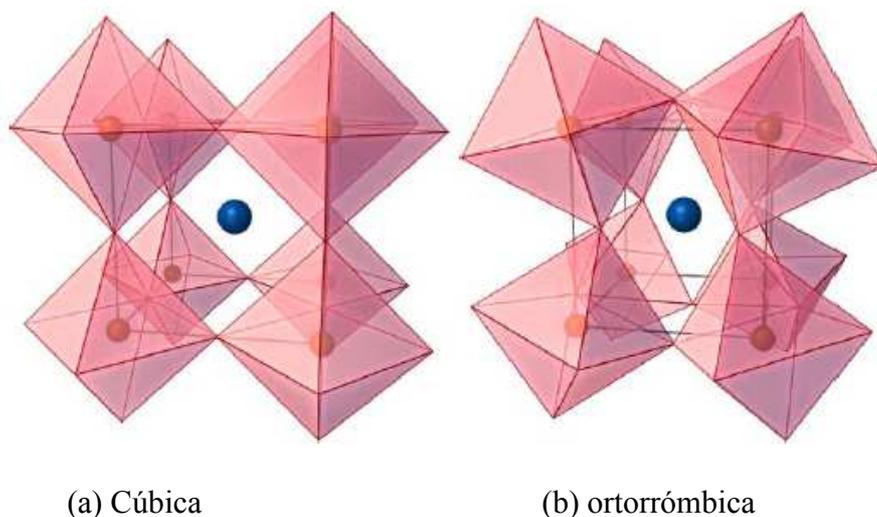


Figura 6-3 Distorsión de estructura perovskita desde (a) cúbica hasta (b) ortorrómbica.

Todas las distorsiones de las perovskitas que mantienen los sitios A y B coordinados con el oxígeno implican la inclinación de los octaedros BO_6 . Para la estructura ortorrómbica, la inclinación se produce sobre los ejes b y c, mientras que en la romboédrica la inclinación de los octaedros es sobre cada eje. Esta inclinación octaédrica se relaciona con los tamaños de los cationes A y B (como se describe en el factor de tolerancia).

Si los cationes B se desplazan del centro de los octaedros, producen cristales polarizados eléctricamente puesto que hay un desplazamiento de la carga asociada a cada ión, haciendo que en la celda unidad un extremo se cargue positivamente y el otro negativamente.

En base a los valores del factor de tolerancia, se ha propuesto que las composiciones con $1,00 < t < 1,13$ exhiben geometría hexagonal. Por lo tanto no es sorprendente que la perovskita $LaAlO_3$ que adopta la estructura altamente simétrica $R3C$ tenga un valor de factor de tolerancia de 1,02. Cuando el radio del catión A disminuye y /o el radio del catión B se incrementa el factor de tolerancia disminuye. En la familia perovskita, esto está asociado con la inclinación de los octaedros que llevan a estructuras de menor simetría, que en este caso dan lugar a una estructura ortorrómbica con el grupo espacial $Pnma$. Predicciones de composiciones con factores de tolerancia $t < 1,00$ se asocian con simetrías cúbicas y ortorrómbicas. Desviaciones mayores conducen a estructuras con cristalografías $P6_3cm$ hexagonal.

6.2 Perovskitas Complejas

Como se mencionó anteriormente la estructura perovskita es viable de variaciones en la composición ideal basados en la forma ABX_3 , es decir es susceptible de realizar variaciones en los cationes A y B. Lo anterior puede ser representado como $A_{1-x}A'_xB'O_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, con vacancias catiónicas como $A_xB_{1-x}BO_3$, sistemas con deficiencia de oxígeno y ordenamiento catiónico como en el tipo $A(B'B'')O_3$. Ahora el tipo de estructura se presta para poder acomodar elementos con distintos estados de oxidación lo cual puede ser expresado de la forma $A(B'_xB''_y)O_3$ ($x + y = 1$) y son generalmente denominados como sistemas de perovskitas complejas.

6.3 Síntesis de perovskitas

Se sintetizan gran cantidad de perovskitas por el método de los citratos. Para sintetizar 1 g de muestra, se disuelven los reactivos que contienen los cationes (en forma de nitratos) en 40 ml de agua. Posteriormente, se añade en vitrina el ácido cítrico en relación molar cationes/ácido cítrico=1. Se introduce la disolución en un baño con la temperatura controlada a 70 °C, y la disolución se concentra bajo agitación hasta que un 80% del disolvente se haya evaporado. Cuando termina la evaporación se aprecia como la disolución se vuelve viscosa hasta formar un gel. En ese momento, se introduce la disolución en una estufa a la temperatura de 130 °C durante 4-5 h. En la estufa se forma una espuma al eliminarse el disolvente. Esa espuma se introduce en un crisol de porcelana y se calcina a la temperatura de 800 °C durante 3 h en una mufla.

Se utiliza como cationes A (La) y como cationes B (Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Ti y Cr). También se sintetizan perovskitas complejas, se añaden Ca y Ce al catión A (La) para varias composiciones. La mezcla de cationes A (adición de Ca y Ce) en distintas composiciones no mejora el calentamiento.

Los mejores resultados de calentamiento en la guía de ondas se obtienen con la estructura perovskita $LaMnO_3$ ortorrómbica (Pbnm). Se alcanzan temperaturas de 400 °C a potencias de 30W, sin run away. Finalmente se activan con metales del grupo del Pt (mgp). En la tabla 4 se listan las perovskitas sintetizadas.

Tabla 4 Perovskitas sintetizadas

Perovskitas con La como catión A	Perovskitas complejas
$LaMnO_3$	$La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$
$LaFeO_3$	$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$
$LaTiO_3$	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$
$LaCrO_3$	Perovskitas activadas con mgp
$LaNiO_3$	$LaMn_{0.95}Pt_{0.05}O_3$
$LaCoO_3$	$LaMn_{0.95}Pd_{0.05}O_3$
	$La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.95}Pt_{0.05}O_3$

En todas las síntesis, se ha buscado obtener un sólido sensible al calentamiento hasta las condiciones de reacción con los mínimos requerimientos energéticos, con el fin de optimizar el sistema

Los datos de difracción para la perovskita sintetizada LaMnO_3 , se muestran en la figura 6-4.

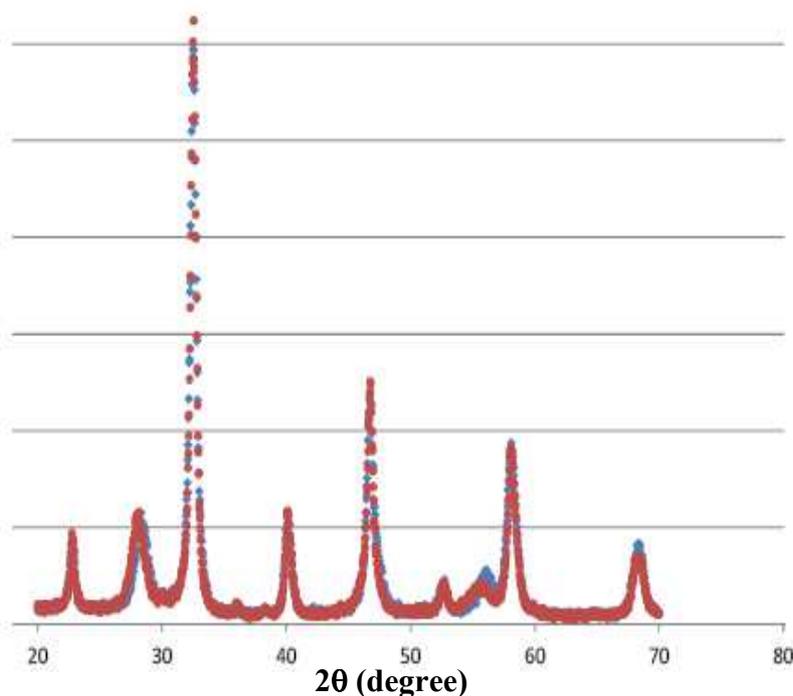


Figura 6-4 Datos de difracción para perovskita LaMnO_3 sintetizada.

6.4 ***Calentamiento perovskitas con microondas***

El problema de utilizar perovskitas directamente como catalizador o como soporte sensible es su baja superficie interna (limita la reacción obteniéndose conversiones bajas en la oxidación de hidrocarburos). Se sintetizan perovskitas mesoporosas por el método del Pluronic P-123, se ajusta el pH y la temperatura de calcinación de las muestras. Se obtienen buenos resultados de calentamiento y alta superficie específica, pero el sistema vuelve a ser inestable. Los motivos son similares a los obtenidos con CuO .

Llegado a este punto, se deciden seguir dos caminos. Utilizar solamente perovskitas y mejorar la conversión de la reacción añadiendo metales del grupo del platino (Pt y Pd) que aumentan la actividad del catalizador. Se pueden impregnar monolitos con el fin de estructurar el catalizador, figura 6-5. O bien probar a utilizar mezclas de zeolitas y perovskitas. De este modo se intenta integrar las ventajas de la porosidad de las zeolitas y el calentamiento selectivo de la perovskita.

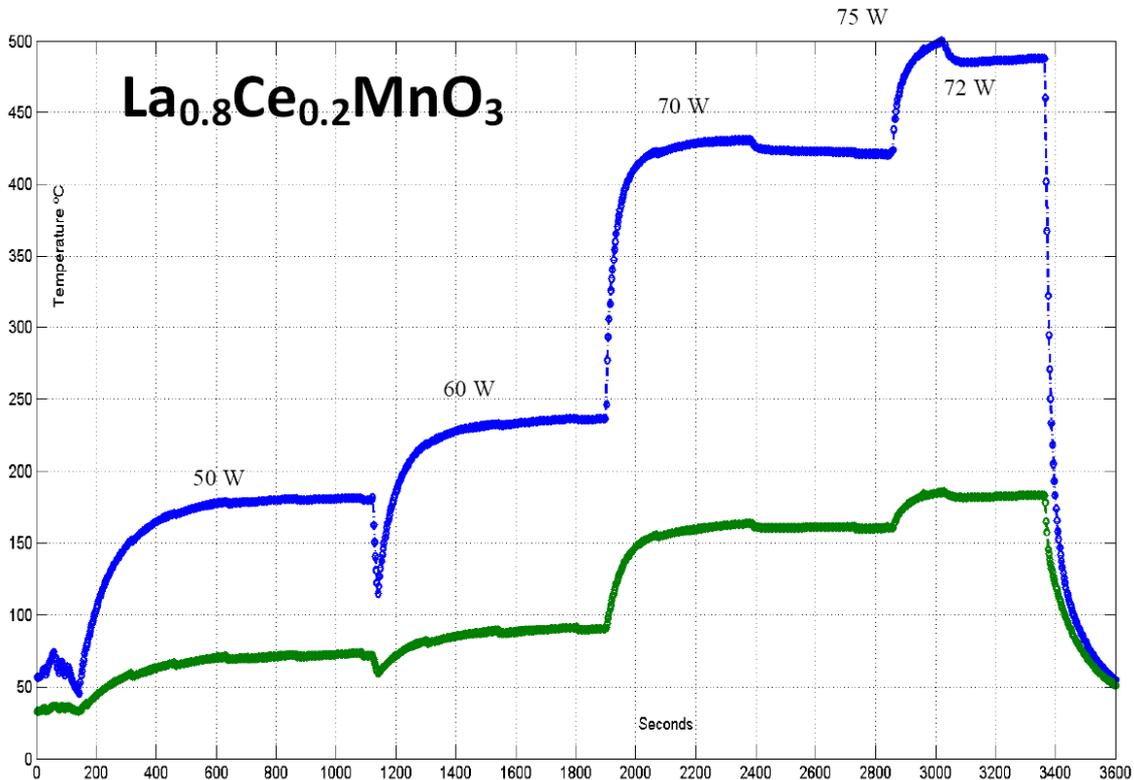
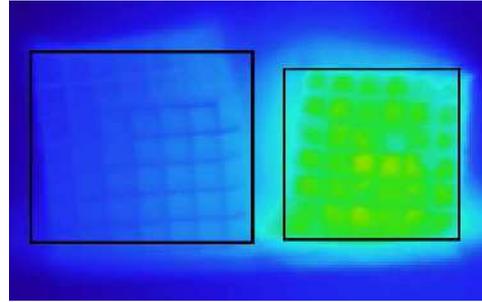


Figura 6-5 Calentamiento monolito La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃

6.5 Activación de perovskitas con metales del grupo del Pt

Las perovskitas activadas con metales del grupo del platino (mcp) son presentadas como un relativamente nuevo material catalítico. Debido a su gran actividad, versatilidad y estabilidad estructural y bajo contenido en mcp, pueden ofrecer ventajas sobre los catalizadores convencionales.

El mayor uso de las perovskitas mcp es en los convertidores catalíticos de los coches. Los convertidores catalíticos se han estado utilizando desde los años 70 y normalmente consisten en soportes de gran área superficial, revestidos con mcp. Estos sistemas han simultaneado con gran éxito la oxidación de CO a CO₂, la combustión de hidrocarburos no reaccionados a CO₂ y H₂O y la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) a N₂, pero en el presente, la industria automovilística se enfrenta a grandes cambios.

Los ajustes cada vez mayores que se requieren por la legislación sobre control de emisiones; la necesidad de aumentar la vida útil de los convertidores catalíticos; las exigentes condiciones a que someten los gases de escape, temperaturas por encima de los 1000 °C que sinterizan los metales del catalizador y conducen a la pérdida de área

superficial y la consecuente pérdida de actividad catalítica; hacen de la robustez de las perovskitas combinadas con mgp una nueva solución a estos problemas.

El uso de estas perovskitas activadas con mgp en los catalizadores de los coches ha generado el estudio de un nuevo mecanismo que explota las fluctuaciones entre las formas oxidada y reducida de estas perovskitas. (Uenishi, 2005)

En los modernos convertidores catalizadores de tres fases, la salida de los gases de escape es controlada para dar las condiciones óptimas para la reacción requerida. Esto se consigue mediante el control de la relación aire/combustible en la alimentación al motor, usando un sensor de O₂ que continuamente monitorea la salida de gases (control feedback). Produciendo una alternancia en atmósferas ricas y pobres en oxígeno.

Bajo condiciones oxidantes a la salida de los gases de escape, el paladio de LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ se encuentra disperso como una solución en el interior de la estructura perovskita. Bajo condiciones reductoras y altas temperaturas en los gases de escape, el paladio se segrega de la estructura de la perovskita aumentando su tamaño de 1 a 3 nm. Este proceso es reversible y el paladio se redispersa en la estructura cuando se vuelve a una atmósfera oxidante.

En los catalizadores convencionales que usan mgp depositados sobre soportes, la sinterización hace que las partículas de metal se fundan en partículas de mayor tamaño con elevadas temperaturas y conduce a una reducción de la actividad catalítica con el tiempo.

En las perovskitas activadas, el ciclo de oxidación/reducción mantiene la actividad catalítica por la autoregeneración de las nanopartículas de paladio y previene la sinterización del catalizador y el crecimiento de las partículas del metal. Esto ha hecho que la catálisis haya sido denominada “inteligente”, debido a la capacidad de reaccionar con su entorno.

Recientemente, el mismo efecto se ha demostrado en perovskitas activadas con platino y rodio, extendiendo el concepto a todo el grupo de metales del platino.

6.6 Mezclas de perovskitas y zeolitas

Se sintetiza LaMn_{0.95}Pt_{0.05}O₃ y LaMn_{0.95}Pd_{0.05}O₃ para su análisis. Para su síntesis se añaden a la disolución inicial (antes de su posterior concentración) y en cantidad estequiométrica, Pt en solución de H₂PtCl₆ al 8% en peso y Pd en solución de (NH₃)₄Pd(NO₃)₂ al 5% en peso.

Además se preparan muestras de perovskita de la misma composición a las que se añade zeolita Y intercambiada con H⁺ con relación Si/Al=40. La relación en peso de perovskita/zeolita=1. La zeolita se añade a la disolución inicial del mismo modo que las soluciones de Pt y Pd.

En la figura 6-6 se muestran las graficas de calentamiento de la zeolita ZY-H⁺40 y del LaMn_{0.95}Pt_{0.05}O₃ individualmente. La zeolita no presenta run away en el intervalo de potencia 10-100W. Su sensibilidad al calentamiento es baja. Por otro lado la perovskita activada con platino, presenta gran sensibilidad al calentamiento alcanzándose temperaturas por encima de 450 °C con potencias mucho menores 45 W.

Se pretende combinar la capacidad de adsorción de los poros de la zeolita sobre el hexano (de gran área superficial) y la sensibilidad al calentamiento y estabilidad de la perovskita.

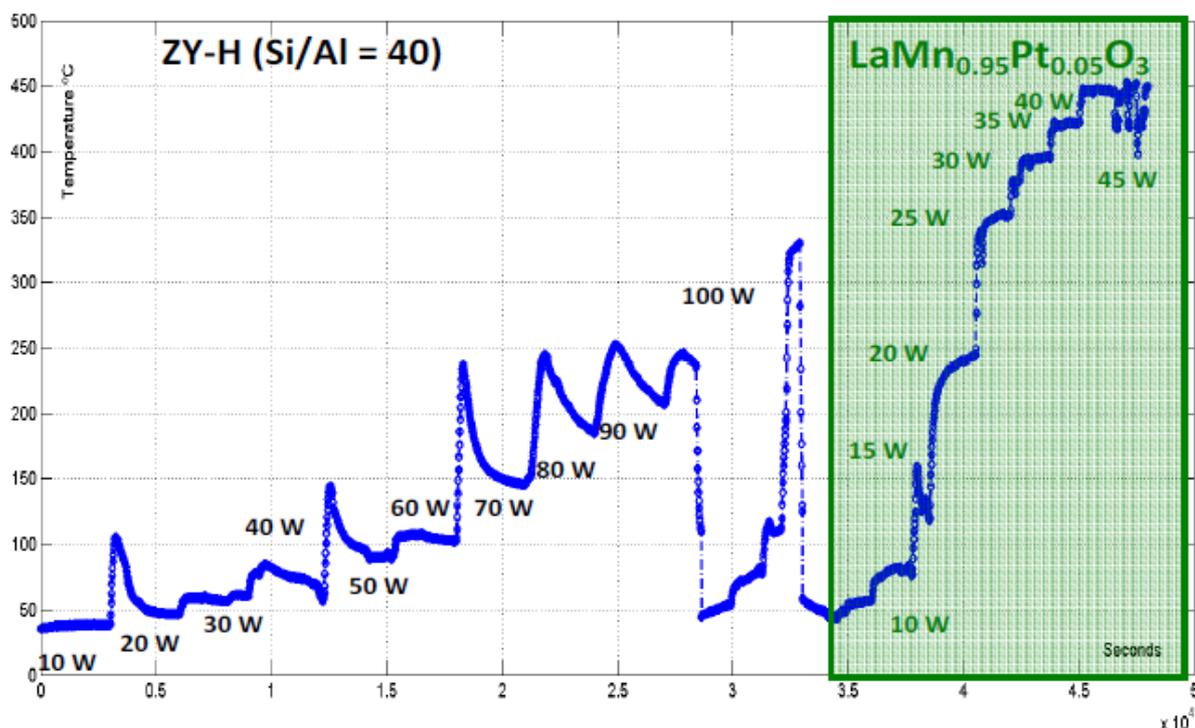


Figura 6-6 Pruebas de calentamiento de ZYH40 y LaMn_{0.95}Pt_{0.05}O₃.

Se realizan ensayos de calentamiento y reacción utilizando un lecho de perovskita activada con Pt, perovskita activada con Pd con y sin Zeolita, al que se alimentan caudales de hexano (200 ppm) y aire. Se analiza la combustión del hidrocarburo a diferentes temperaturas y potencias y se calcula la conversión. El caudal es de 200 ml/min para 50 mg de catalizador y la conversión se mide por medio cromatografía de gases.

Los datos de los experimentos se muestran en las tablas 5, 6 y 7. El análisis de los datos indica que la combustión del hidrocarburo es completa a menor temperatura y potencia para el lecho en el que se utiliza solamente la perovskita. La mezcla perovskita/zeolita requiere de mayor potencia. Todos los sistemas son estables.

En la figura 6-7 se comparan los resultados de los tres experimentos.

Tabla 5 Datos de reacción para un lecho de 50 mg LaMn_{0,95}Pt_{0,05}O₃.

W	T	Hexano	CO ₂	Hexano %	CO ₂ %
15	97	894,0	0,0	100,0	0,0
17,5	119	807,0	392,0	90,3	8,8
20	133	731,0	715,0	81,8	16,0
20	165	500,0	1807,0	55,9	40,5
25	216	217,0	3323,0	24,3	74,4
30	282	18,0	4408,0	2,0	98,7
35	300	0,0	4464,0	0,0	100,0

Tabla 6 Datos de reacción para un lecho de 50 mg de ZYH40/LaMn_{0,95}Pd_{0,05}O₃=1 (m/m).

W	T	Hexano	CO ₂	Hexano %	CO ₂ %
30	168	895,0	0,0	100	0
40	232	389,0	2333,0	43,4636872	53,0227273
45	256	167,0	3556,0	18,6592179	80,8181818
55	304	23,0	4332,0	2,5698324	98,4545455
65	350	0,0	4338,0	0	98,5909091
75	447	0,0	4469,0	0	101,568182
100	475	0,0	4400,0	0	100

Tabla 7 Datos de reacción para un lecho de 50 mg LaMn_{0,95}Pd_{0,05}O₃.

W	T	Hexano	CO ₂	Hexano %	CO ₂ %
20	118	860,0	0,0	100	0
22	135	903,0	0,0	105	0
25	190	612,0	1210,0	71,1627907	26,9487751
30	261	218,0	3287,0	25,3488372	73,2071269
35	306	54,0	4170,0	6,27906977	92,8730512
40	340	0,0	4418,0	0	98,3964365
45	351	0,0	4490,0	0	100

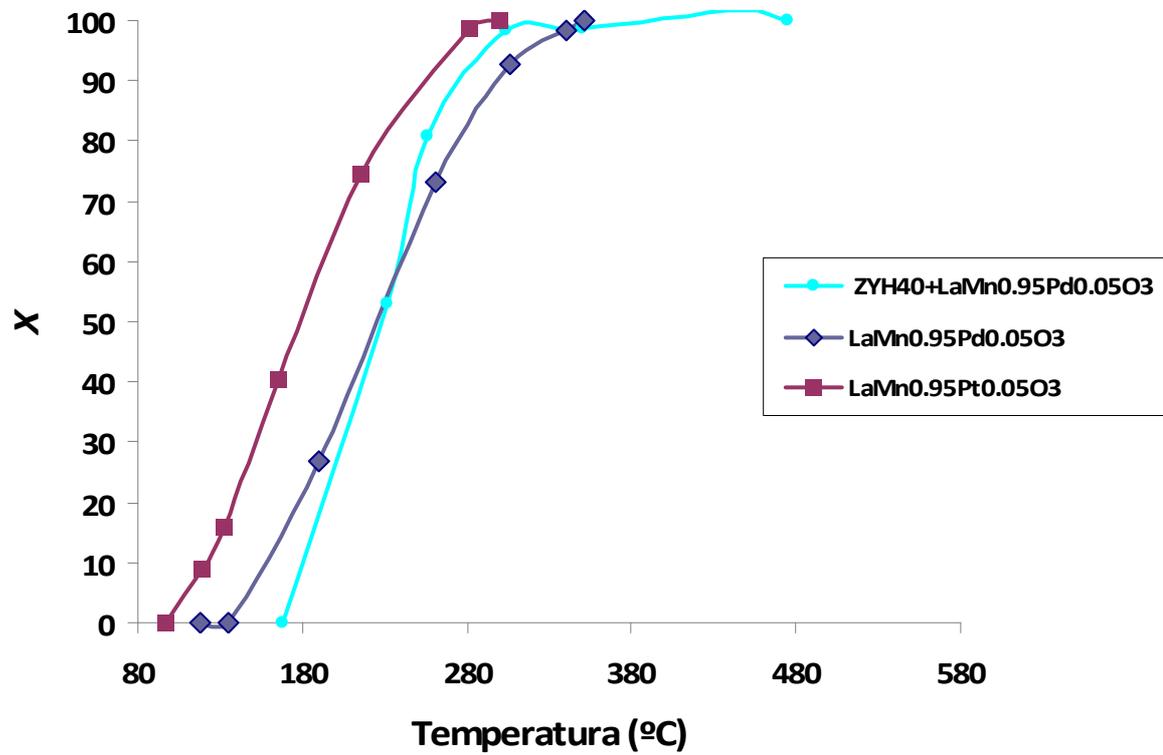


Figura 6-7 Comparación de resultados de reacción.

7. Resultados del proyecto

- Se consiguen sistemas estables en microondas, la adición de óxidos metálicos y perovskitas retrasa a potencias mayores o elimina el run away de las zeolitas calentadas por microondas.
- Se calienta selectivamente el centro activo, disminuyendo los requerimientos energéticos necesarios para el calentamiento. Se obtiene conversión completa consiguiendo un catalizador eficiente.
- Se consigue incorporar la adsorción selectiva de las zeolitas mejorando al área superficial del sólido, su porosidad y por tanto su capacidad de adsorción. No obstante no se observa una mejora en la reactividad.
- Se sintetizan perovskitas y perovskitas complejas de varias composiciones.
- Se activan dichas perovskitas con metales del grupo del platino (Pd y Pt), mejorando la actividad del catalizador y disminuyendo así los requerimientos de temperatura y potencia.
- Se depositan perovskitas sobre soportes zeolíticos.
- Se realiza el diseño de las condiciones de reacción para oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

8. Referencias

1. Handbook of Zeolite Science and Technology. Edited by Scott M. Auerbach
University of Massachusetts Kathleen A. Carrado Argonne National Laboratory
Prabir Dutta *The Ohio State University Columbus*. Marcell Dekker, Inc.
2. A.C. Metaxas, and R.J. Meredith, Industrial Microwave Heating. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.
3. J. Monzó-Cabrera et al... A Three-Stage Microwave-Assisted Drying Model Based on the- Dielectric Properties of Laminar Materials: Theoretical Development and Validation. *Microwave and Optical Technology Letters*, vol 32(6), pp. 465-469.
4. Industrial Microwave Heating Applications. Published by the EPRI Center for Materials Fabrication Vol 4, N°3 Revised 1993.
5. Principios Fundamentales y Aplicaciones del Calentamiento por Microondas Alejandro Díaz Morcillo, Juan Monzó Cabrera, Elsa Domínguez Tortajada, M^a Eugenia Requena Pérez. *Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicación. Universidad Politécnica de Cartagena*.
6. Effect of pH on Synthesis and Properties of Perovskite Oxide via Citrate Process Zhenhao Wu, Wei Zhou, Wanqin Jin, and Nanping Xu
Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology
7. Platinum Group Metal Perovskite Catalysts. Preparation and applications. By Thomas Screen *Reaxa Ltd, Manchester*.
8. Redox behavior of palladium at start-up in the Perovskite-type LaFePdOx automotive catalysts showing a self-regenerative function. M. Uenishi et al. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 57, 267.