



*Eliminación de compuestos tóxicos en aire
mediante un sistema híbrido de adsorción y
catálisis calentado por microondas*

TRABAJO DE FIN DE GRADO

MEMORIA



DIRECTORA: REYES MALLADA

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

AUTOR: Juan de los Santos Martinez

RESUMEN

Palabras clave: Microondas, Dieléctricos, Superficies, Espectroscopía de masas, Compuestos organometálicos, Circulación a través de medios porosos, Transferencia de calor, Transferencia de masa.

Códigos UNESCO: 220210, 221003, 221107, 221128, 230110, 230611, 332812, 332816, 332818.

En este proyecto se pone en marcha una planta para realizar la tecnología de Microwave Swing Adsorption en materiales zeolitas y combustión catalítica. Los reactivos a utilizar son N_2 como diluyente y sweeping (barrer), n-hexano en 500 ppm de concentración como sustancia perteneciente a los VOCs, aire sintético para barrer y realizar la oxidación catalítica, el Dimetil metilfosfato en baja concentración como agente neurotóxico y las zeolitas tipo NaY y PtY como adsorbentes y catalizador. Se estudiará la efectividad de las adsorciones de estos gases, como así su desorción bajo calentamiento microondas y la regeneración de estos adsorbentes. Por último se estudia la combustión del n-hexano y DMMP en un lecho catalítico.

ÍNDICE

1	Introducción.....	1
1.1	Contaminantes: Compuestos orgánicos volátiles COVs y agentes de guerra química en el aire.....	1
1.1.1	Compuestos orgánicos volátiles, COVs.....	1
1.1.2	Agentes químicos de guerra, CWA	2
1.2	Eliminación de contaminantes en aire.....	3
1.3	Calentamiento microondas: fundamentos y aplicaciones	4
1.4	Tecnología Microwave Swing Adsorption, MWSA.....	6
2	Objetivos	7
3	Metodología experimental.....	8
3.1	Sistema experimental.....	8
3.1.1	Ensayos de adsorción-desorción	11
3.1.2	Sistema de calentamiento microondas	15
3.1.3	Ensayos de combustión	16
3.2	Técnicas de caracterización.....	17
3.2.1	Análisis químico del platino	17
3.2.2	Caracterización mediante microscopía electrónica (SEM) y análisis químico mediante EDX	17
4	Resultados.....	18
4.1	Ensayos adsorción y desorción con MWs.....	18
4.2	Eliminación catalítica.....	21
4.2.1	Caracterización del catalizador	21
4.2.2	Adsorción y eliminación de n-hexano.....	23
4.2.3	Adsorción y eliminación del DMMP.....	27
5	Conclusiones.....	28
6	Bibliografía.....	30
7	Anexos.....	31
7.1.1	Velocidades en el lecho fijo	34
7.1.2	Pérdida de carga del reactor.....	35
7.1.3	Incremento de temperatura adiabático	38

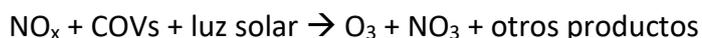
1 Introducción

El objetivo de este proyecto es realizar un estudio sobre la adsorción, desorción y combustión de compuestos volátiles y compuestos tóxicos en fase gas, presentes en bajas concentraciones del orden de decenas a cientos de ppms. Los compuestos con los que se trabaja son el n-Hexano, como representante de los COVs de fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ y el Dimetil metilfosfato, *DMMP*, de fórmula química $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$. Como representante de un compuesto tóxico simulante de un agente de guerra química.

1.1 Contaminantes: Compuestos orgánicos volátiles COVs y agentes de guerra química en el aire

1.1.1 Compuestos orgánicos volátiles, COVs

La mayoría de los COVs son sensibles a la fotoquímica y cuando se exponen a óxidos de nitrógeno y la luz solar, forman ozono y otros productos, como se representa en la siguiente ecuación:



Las reacciones representadas por la ecuación anterior implican la oxidación de los COVs con NO_x , catalizando algunos de las principales reacciones de hidroxilo y otros compuestos químicos. La formación de ozono está impulsada principalmente por la disponibilidad de óxidos de nitrógeno y COVs. La formación resultante de ozono a nivel del suelo y la niebla cancerígena son la principal preocupación. Debido a que la amplia gama de COVs implica una amplia gama de tasas de reacción, los COVs son capaces de una distribución a largo alcance y las fuentes naturales de COVs incluyen humedales, bosques, océanos y volcanes, con una tasa estimada de emisión biogénica global de COVs de alrededor de 1150 Tg/año. La mayoría de los COVs se crean a partir de actividades antropogénicas que consisten en industrias manufactureras, industrias petroquímicas y emisiones de vehículos.

Los COVs no son solo contaminantes exteriores, ya que también se han registrado concentraciones elevadas en interiores. Las fuentes interiores incluyen disolventes utilizados en la producción y mantenimiento de materiales de construcción, muebles o equipos, por ejemplo, pintura, alfombras, plásticos y fotocopiadoras. El Consejo Nacional de Investigación Médica y de Salud (NHMRC) recomienda una calidad del aire interior máxima provisional de COVs totales de $500 \mu\text{g m}^3/\text{h}$, donde cada compuesto no debe contribuir más del 50% del total. En un estudio que investigó las emisiones de COVs de los muebles de oficina, se descubrió que una variedad de COVs principales emitidos con el tiempo superaba la recomendación del NHMRC. Se encontró que el formaldehído se emitía en concentraciones elevadas en

los muebles que utilizaban paneles de madera reconstituida, por ejemplo, tableros de partículas, tableros de fibra de densidad media (Berenjian et al., 2012; National Health and Medical Research Council (Australia), 2008).

1.1.2 Agentes químicos de guerra, CWA

Los agentes de guerra químicos (Chemical War Agents, CWA) son sustancias químicas tóxicas en bajas concentraciones diseñadas con el fin de eliminar o incapacitar una amenaza. Los CWA representan una de las sustancias químicas más tóxicas sintetizadas en un laboratorio. Entre la multitud de compuestos, cabe destacar los agentes nerviosos organofosforados (ver Figura 1.1). Uno de los efectos nocivos es su efectivamente inhibición irreversible de la enzima acetilcolinesterasa (AChE), que es una enzima esencial del sistema nervioso y su deficiencia implicaría en la relajación muscular y pudiendo causar la asfixia.

Los agentes nerviosos organofosforados más comunes y desarrollados en el siglo 20, usados como armas militares son los series-G y series-V. Los series-G fueron sintetizados en Alemania, y comparten un núcleo de fósforo pentavalente que contienen grupos metilo, átomo de flúor y un grupo éster alquilo. De este grupo último grupo radica la diferencia de otros series-G, el gas Sarín (GB) tiene un isopropoxi, mientras que el Somán (GD) posee un 2,2-dimetil-2-butoxi quiral y finalmente el Ciclosarín (GF) que contiene un ciclohexil oxi. Por otra parte, están los series-V, que consisten en casi la misma estructura, pero sustituyendo el grupo metilo por un N-N-dialquilamino etano tiol. El compuesto más conocido de esta clase es el VX, que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, por lo que se queda adherido en superficies debido a viscosidad y es altamente mortal tanto líquido como gaseoso/aerosol. Los otros dos V-series más conocidos son la versión rusa, VR, y la versión china, CVX, (Valdez & Leif, 2021).

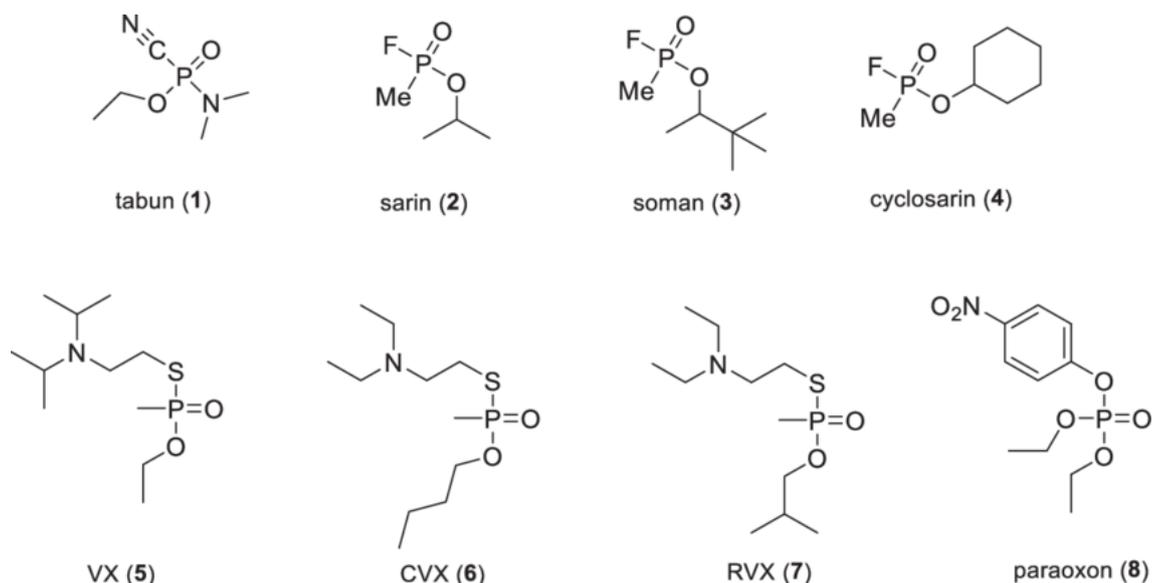


Figura 1.1 Agentes nerviosos organofosforados

Tabla 1.1 Presiones de vapor y volatilidad de agentes organofosforados

Agentes neurotóxicos	Presión de vapor a 25 °C (Pa)	Volatilidad a 25 °C (mg/m ³)
Sarín (GB)	387	20.000
Tabún (GA)	9	600
Somán (GD)	53,3	3.900
VX	0,11	10,5

El dimetil metilfosfonato (DMMP) es un compuesto químico utilizado a nivel industrial en la producción de insecticidas, adhesivos y plastificantes. El DMMP es un líquido incoloro e inodoro, altamente soluble en agua y en algunos disolventes orgánicos. El DMMP se utiliza como sustituto del gas sarín en pruebas y simulaciones, debido a que es menos tóxico y más fácil de manejar que el gas sarín. La detección y monitoreo del DMMP es importante en la industria química y en la defensa, ya que su presencia puede ser un indicador de la posible producción o uso de agentes químicos de guerra.

1.2 Eliminación de contaminantes en aire

Una de las tecnologías más comunes para la eliminación de COVs es la adsorción. La adsorción implica la transferencia de los COVs del aire a un material sólido, como el carbón activado o las zeolitas, que se utilizan como adsorbentes. Estos materiales pueden regenerarse mediante la aplicación de calor, lo que permite recuperar los COVs adsorbidos y reutilizar el adsorbente.

Otra tecnología común es la oxidación catalítica. La oxidación catalítica implica la eliminación de los COVs mediante la reacción con un catalizador a alta temperatura, lo que descompone los compuestos en dióxido de carbono y agua. La oxidación catalítica se ha utilizado ampliamente para la eliminación de COVs en la industria química y de procesos permitiendo bajar las temperaturas de reacción alrededor de 200 a 300°C.

El control de las emisiones de los COVs mediante la adsorción y su posterior eliminación mediante oxidación depende en gran parte de la concentración de estas especies. Para altas concentraciones de COVs como son las emisiones industriales, la oxidación térmica de la corriente gaseosa trabaja en los rangos de 700 a 1200°C, debido a que impacta energéticamente en combustionar los COVs.

Sin embargo, para bajas concentraciones (<1000 ppm) como pueden ser concentraciones en ambientes cerrados, conlleva calentar grandes volúmenes de gas a altas temperaturas, siendo un coste energético muy alto. Debido a estos casos la tecnología preferida para eliminar COVs en bajas concentraciones es la adsorción. El empleo de un material selectivo para los COVs e hidrófobo es clave en la captura eficaz de estos. En cuanto a la regeneración del adsorbente, deshacerse de los contaminantes y restaurar su capacidad de adsorber es clave para obtener ciclos regenerativos. Para un coste efectivo y viabilidad en esta técnica el adsorbente se debe regenerar rápido usando microondas que calientan a materiales específicos (Nigar, 2017).

1.3 Calentamiento microondas: fundamentos y aplicaciones

Una de las ventajas de usar calentamiento por microondas es que el campo que genera las microondas puede proporcionar energía directamente al material susceptible. Se trata de un calentamiento volumétrico que afecta a todas las sustancias y/o materiales deseados, superficies específicas, etc. De esta forma, se ahorra en calentar zonas no deseadas o reducirlas, ahorrando así costes energéticos y mejorando la eficiencia energética.

Los microondas comprenden el rango de longitudes de onda desde 0.01 m hasta 1 m y el correspondiente rango de frecuencia de 0.3 a 300 GHz. Las microondas tienen un componente eléctrico (campo E) y un componente magnético (campo H) que se propagan perpendicularmente en el espacio (Ramos et al., 2004). El campo de microondas puede penetrar materiales adecuados (aquellos que interactúan con los componentes eléctricos o magnéticos) y depositar energía. De esta manera, el calor puede generarse en todo el volumen de los materiales irradiados (lo que se llama calentamiento volumétrico), aunque generalmente esto no puede lograrse de manera homogénea.

La capacidad de las microondas para calentar un sólido depende de la interacción específica de los campos eléctricos y magnéticos con elementos susceptibles dentro del sólido. La absorción de potencia de microondas (P) y la penetración de microondas (Dp) son dos parámetros clave directamente relacionados con la capacidad de los sólidos para calentarse bajo la irradiación de microondas. Dp, la profundidad de penetración del campo de microondas dentro de un material se define como la profundidad dentro del material donde la intensidad del campo ha disminuido al 36.8% (1/e) del valor en la superficie y se puede calcular con la siguiente ecuación simplificada:

$$Dp = \lambda_0(\sqrt{\epsilon'})/2\pi\epsilon''$$

[Ecuación 1.1 Penetración de microondas]

donde λ_0 es la longitud de onda de la radiación incidente (12.24 cm para 2.45 GHz y 32.75 cm para 915 MHz), ϵ' y ϵ'' corresponden a las partes real e imaginaria de la permitividad que indica la polarizabilidad de un material cuando se expone a un campo eléctrico. La componente real, también conocida como constante dieléctrica (ϵ'), define la capacidad de los materiales para almacenar energía eléctrica. La parte imaginaria o factor de pérdida (ϵ'') representa la pérdida de energía eléctrica en sólidos, representa la capacidad del material para disipar la energía electromagnética absorbida, convirtiéndola en calor.

Por lo tanto, este es el primer valor para considerar para saber si un sólido podría ser fácilmente calentado por microondas. En este sentido, y basado en nuestra experiencia, los materiales con un valor de ϵ'' por debajo de 10^{-2} apenas se calentarán con microondas. La relación entre la componente imaginaria y la componente real es la tangente de pérdida,

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

[Ecuación 1.2 Tangente de pérdidas]

un parámetro clave para evaluar la capacidad de calentamiento de los materiales bajo el campo de microondas. Diferentes procesos de pérdida resultantes de la interacción

de los componentes del campo eléctrico (E) o magnético (H) de la radiación de microondas y el material se pueden utilizar para el calentamiento y, de hecho, tan δ debe medirse bajo las condiciones específicas de uso, ya que depende en gran medida de los parámetros experimentales, especialmente la temperatura.

En el caso de las zeolitas, el agua adsorbida dentro de las cavidades desempeña un papel importante. La estructura zeolítica diferente y también los cationes, el número y el tipo desempeñan un papel importante en el mecanismo de calentamiento de microondas. Los cationes ubicados dentro de las cavidades de la estructura se mueven bajo el campo eléctrico de las microondas y son responsables del calentamiento (Hueso et al., 2022). La potencia media absorbida P en un volumen específico V se puede calcular mediante la siguiente ecuación simplificada:

$$P = \frac{2\pi\epsilon_0 E_{rms}^2 V}{\lambda_0}$$

[Ecuación 1.3 Potencia absorbida]

1.4 Tecnología Microwave Swing Adsorption, MWSA

La técnica MWSA utiliza microondas para calentar selectivamente el adsorbente debido a sus propiedades dieléctricas, lo que permite una regeneración mucho más rápida debido a que actúa en zonas específicas. Todo lo contrario, ocurre con métodos de transmisión de calor más convencionales, que requieren calentar por conducción desde el exterior al interior del material, siendo proceso más lento, ineficiente y, por ende, de mayores costes energéticos. Una de las ventajas que nos brinda MWSA es la eficacia y velocidad de calentamiento en materiales con baja conductividad térmica, implementando así el uso de ciclos de regeneración del adsorbente, ventaja que no dispone calentar con corrientes de gas o vapor (Nigar et al., 2015).

En la tesis de Nigar (2017) se realizó la investigación sobre la tecnología de adsorción para la eliminación de algunos contaminantes comunes del aire y estudió la importancia de la regeneración del adsorbente en relación con la viabilidad económica y técnica del proceso. Aporto la técnica de adsorción oscilante por microondas (MWSA) como una técnica de intensificación para mejorar el deficiente manejo térmico en los procesos convencionales de regeneración por cambio de temperatura (TSR). Se realizaron experimentos de adsorción en condiciones ambientales utilizando diferentes tipos de adsorbentes, como la zeolita tipo Y de tipo FAU, la sílice mesoporosa MCM-48, y se evaluaron las cinéticas de regeneración bajo calentamiento tanto térmico convencional como por microondas.

Gomez-Rueda (2022) realizo el estudio de captura de CO₂ mediante el uso de zeolitas sintetizadas a base de caolinita y carbón activado. Así, este estudio analizo la irradiación de microondas como alternativa al calentamiento convencional para

optimizar las condiciones de síntesis de las zeolitas A. El estudio se realizó a distintos parámetros como a diferentes temperaturas (60-120 °C), tiempos de reacción (2-4 horas) y la captura de CO₂ se evaluó mediante isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C y presión atmosférica (Gomez-Rueda et al., 2022) .

El empleo zeolitas trae las ventajas de su gran porosidad y área superficial específica, pero donde destaca más, es en su distribución de cargas (factor importante para calentamiento dieléctrico) que se atribuye al movimiento de los cationes en las posiciones de intercambio de la estructura de la zeolita Figura 1.2 Estructura cristalina de Zeolita da lugar a una polarización de la estructura al ser incidida por un campo electromagnético (Quesada Ramos G., Gracia et al., 2013). Las zeolitas son comúnmente empleadas como agentes adsorbentes en procesos de Temperature Swing Adsorption (TSA) para el secado de gas natural. La afinidad de zeolitas al agua es debido mayoritariamente a la atracción entre moléculas polares con los centros ácidos de Brønsted. Por lo tanto, un alto contenido de Al³⁺ en la red cristalina hace que disminuya el contenido de Si⁴⁺ generando una carga negativa, y así, compensada por un catión. Cuanto mayor es la compensación generada por el catión mayor es su afinidad por la molécula de agua. Zeolitas con relación Si/Al menor a 10 tiene una densidad de cargas eléctricas positivas, lo que las hacen hidrófilas. La presencia de cargas positivas atrae las moléculas de agua, lo que resulta mayor afinidad por el agua. Por otro lado, relaciones Si/Al mayor a 10 le configuran una densidad de cargas eléctricas positivas menor en su estructura siendo más hidrófobas (Li et al., 2023).

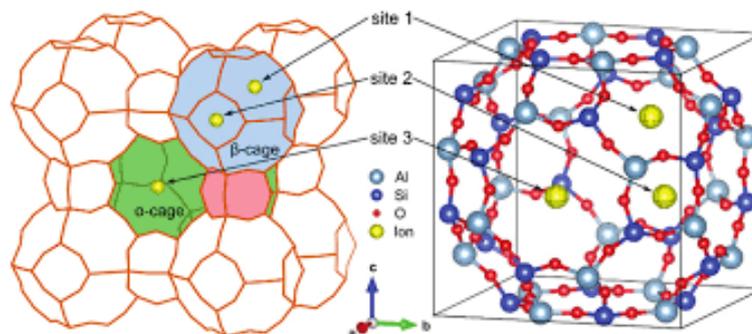


Figura 1.2 Estructura cristalina de Zeolita

2 Objetivos

En este proyecto se estudia el uso de materiales porosos tipo zeolitas para la adsorción y eliminación de VOCs. Este trabajo consistirá en los siguientes puntos:

- I. La puesta en marcha de la planta de trabajo, así como la correcta calibración de los equipos.
- II. Realizar la caracterización del catalizador para la descomposición de los VOCs.

- III. Estudiar la efectividad de la técnica de MWSA. Evaluación de la cantidad adsorbida y desorbida, estudio del rango de temperaturas que optimice los resultados.
- IV. Estudiar la conversión del n-hexano al realizar la combustión catalítica de este y observar las diferencias energéticas respecto al proceso de desorción. También ver la eficiencia del catalizador mediante ciclos de uso.
- V. Observar si se registra señal al quemar el CWA, DMMP, diluido en una corriente de N₂ en el lecho fijo y comparar con la señal de CO₂ que sale del reactor.

3 Metodología experimental

3.1 Sistema experimental

Para la detección y eliminación de los COVs se pone en marcha una planta que permite estudiar la eficiencia de la adsorción, desorción y la degradación por combustión de estos compuestos sobre materiales porosos tipo zeolitas. El sistema experimental se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y consta de las siguientes partes:

1-Alimentación: Los gases se suministran desde tres balas comerciales (Nippon gases) N₂ (99.9999 % de pureza), O₂ y n-hexano (99.99 % de pureza), y se alimentan a la zona de adsorción/reacción, a través de cuatro medidores de flujo másico (MF) marcados como MF_A (N₂ puro), MF_B (mezcla), MF_C (N₂ puro) y MF_D (O₂) que se calibraron para los correspondientes gases durante la puesta en marcha (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Rectas de calibrado de cada medidor de flujo.

Medidor	Caudal (Nml/min)	Recta de calibrado (ml/min)
MF A N ₂ (sweeping)	0-200	$Q_{MFA} = 2,18x - 0,38$ $R^2 = 0,99$
MF B N ₂ + n-Hexano	0-200	$Q_{MFB} = 2,20x + 2,22$ $R^2 = 0,99$
MF C N ₂	0-250	$Q_{MFC} = 3,30x - 5,67$ $R^2 = 0,99$
MF D O ₂	0-120	$Q_{MFD} = 1,20x + 0,72$ $R^2 = 0,99$

*El valor x en las ecuaciones representa el tanto por ciento de apertura que se les fija a los caudalímetros.

2-Zona de adsorción y reacción: Es donde se realiza la adsorción y regeneración, a continuación de los medidores se colocan dos válvulas de 4 vías que permiten enviar las diferentes mezclas al lecho fijo o a la zona de análisis.

3-Análisis: Los gases a la salida del lecho fijo se analizan en un espectrómetro de masas, EM (PFEIFFER VACUUM del modelo OMNISTAR AND THERMOSTAR). El EM se calibró para distintas concentraciones de n-hexano (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Para estar seguros de que el EM no este sobre presionado se regula

con una válvula manual para que purgue. Con esta purga al venteo del sistema también se logra estabilizar que la señal de la línea base de n-hexano este alrededor de los $4,0E-10$ A (500 ppm). Para determinar la cantidad de CO_2 que se libera debido a la combustión del n-hexano o DMMP se ha realizado una calibración alimentando mezclas de CO_2 y N_2 (ver Anexo Figura 7.2).

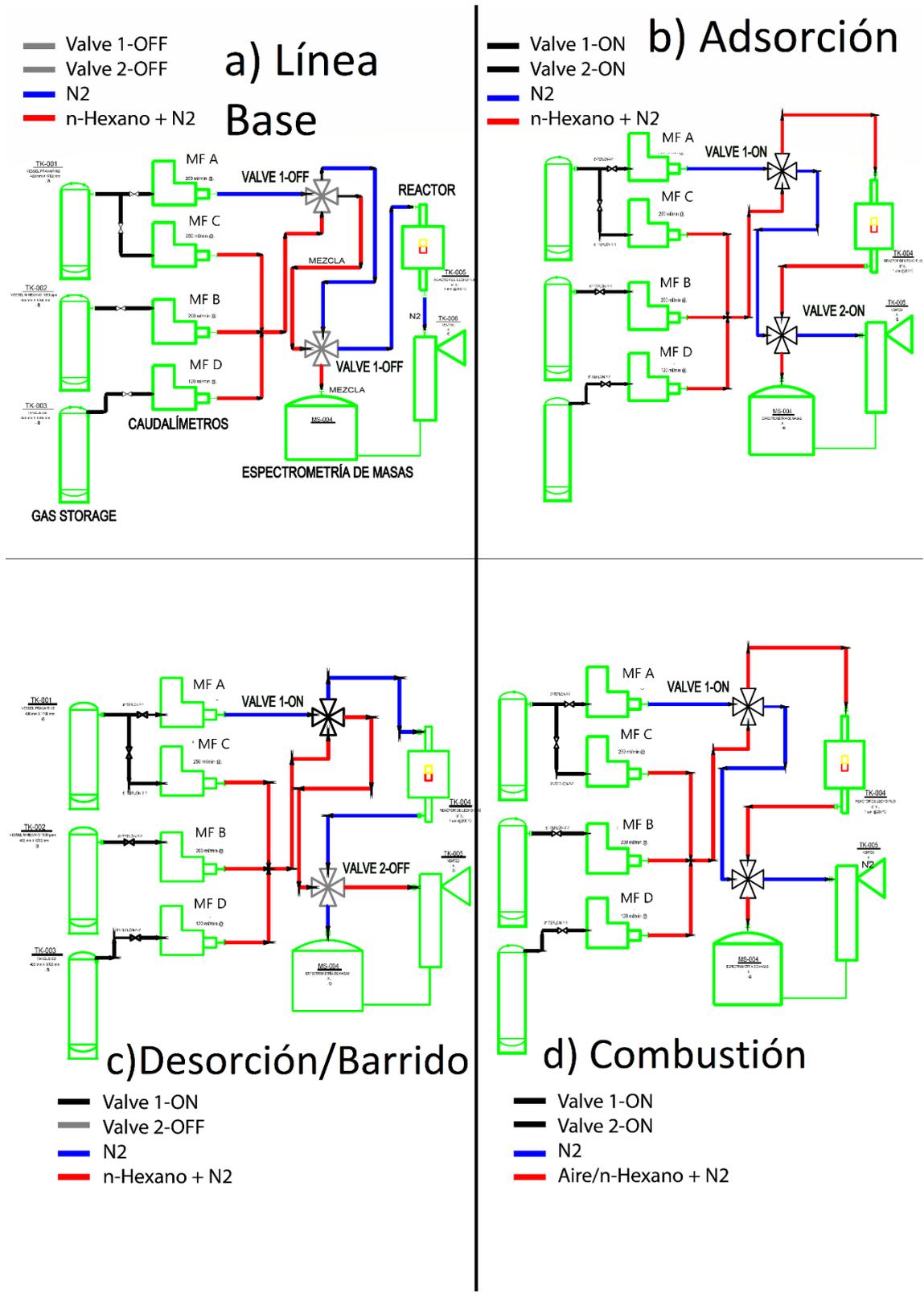


Figura 3.1 Sistema experimental y configuración de las válvulas para los diferentes ensayos

3.1.1 Ensayos de adsorción-desorción

Para los experimentos de adsorción y desorción se utiliza un lecho fijo ($L=5$ mm y $D_{\text{interno}}=7$ mm). Dentro del tubo de cuarzo se carga una masa de zeolita Y comercial (CBV100, $\text{Si}/\text{Al}=2,5$) peletizada ($80\text{-}150$ μm) de 100 mg y se utiliza un caudal fijo de 100 Nml/min y concentración de n-hexano de 500 ppm para la adsorción. La figura 3.2 muestra la señal normalizada de n-hexano a la salida que se obtiene en un ensayo típico con dos ciclos consecutivos de adsorción/desorción, mostrando las diferentes etapas que se describen a continuación.

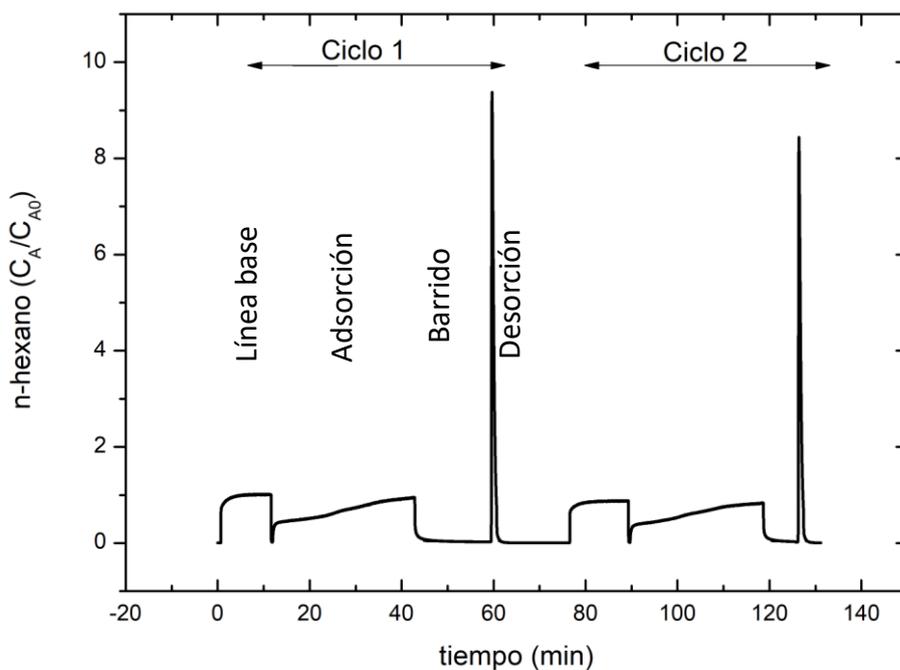


Figura 3.2 Ciclos de adsorción y desorción

1. **Desgasificación:** esta etapa (no mostrada en la Figura 3.1) es el primer paso de todos donde las líneas de tuberías son limpiadas/barridas mediante un caudal de N_2 puro, además de eliminar agua adsorbida en la zeolita, mediante calentamiento por microondas. La configuración de las válvulas es V1 ON y V2 OFF (ver Figura 3.1 c) Barrido).
2. **Línea base de n-hexano:** un caudal de la mezcla de MF_B y MF_C a 500 ppm de n-hexano se alimenta al EM hasta obtener una intensidad fija siendo esta la línea base (ver Figura 3.1 a) Adsorción).
3. **Adsorción del n-hexano:** la mezcla se alimenta primero al lecho fijo, donde ocurre la adsorción, para pasar después al EM donde se observa el aumento de la intensidad de la señal hasta alcanzar la saturación, o se fija determinado tiempo de adsorción (ver Figura 3.1 d) Adsorción).
4. **Barrido y desorción:** Una vez alcanzado la saturación o tiempo de adsorción deseado se empieza a alimentar al lecho fijo N_2 puro para arrastrar de las líneas y el lecho el n-hexano remanente y bajar la señal lo máximo posible. Una vez la señal de n-hexano sea la mínima, se enciende

el microondas a las potencias entre 30-150 W durante el periodo en el que al n-hexano llega máximos y vuelve a mínimos todo ello con el mismo caudal de 100 ml/min.

3.1.1.1 Balance de materia en el lecho de adsorción

Se realiza un balance de materia en el lecho fijo a un flujo gaseoso en el que se tiene en cuenta la dispersión axial, la convección del fluido y el término de acumulación.

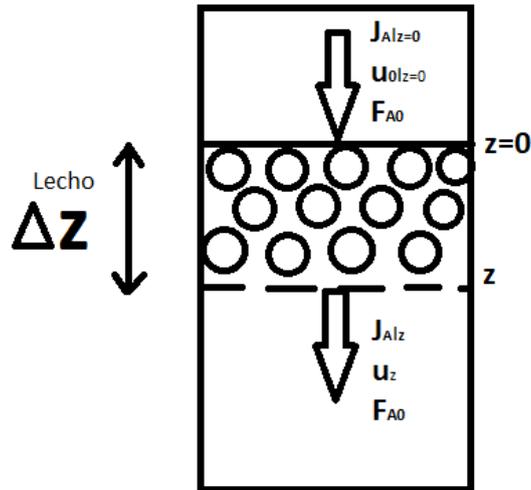


Figura 3.3 Esquema del lecho

El término de dispersión viene dado por la ley de Fick como:

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (1)$$

Dado que la Entrada del flujo menos la salida resulta en la siguiente expresión:

$$-\frac{\partial J_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (2)$$

Para la convección del fluido se realiza el siguiente balance:

$$Q_0 \neq Q_s \rightarrow A \cdot u_0 \neq A \cdot u_s \quad (3)$$

$$\frac{A(C_{A0}u_0 - C_{Az}u_z)}{\Delta z A} = -\frac{\partial}{\partial z}(u_z C_A) \quad (4)$$

La expresión (3) nos indica que existe la pérdida carga por el cual los flujos volumétricos de entrada y salida no son iguales. Sumando las expresiones (2) y (4) más el término de acumulación tenemos el balance de materia en el lecho fijo:

$$-D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + C_A \frac{\partial u_z}{\partial z} + u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$$

[Ecuación 3.1 Balance de materia en el lecho]

El término J_A corresponde al flujo molar por superficie ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$), D_{AB} es el coeficiente de difusión de la sustancia A en la sustancia B, z es la variable de longitud del lecho, u_z es la velocidad del gas en el eje z y A es el área transversal del lecho.

Ahora bien, se ha simplificado los cálculos con las siguientes indicaciones:

-Lecho fijo muy pequeño en dimensiones y se ha asumido como un fluido gaseoso en un flujo pistón, por lo tanto, se desprecia el término de dispersión axial (2).

-Existe una pérdida de presión, pero al ser pequeña se asume que el caudal de entrada es el mismo que el de salida (3) y (4) (ver Figura 7.5 y 7.6)

Para calcular la cantidad de masa de n-hexano adsorbido se plantea el balance de materia al lecho fijo:

$$E - S = A$$

$$Q_0 \cdot C_{A0} \cdot Pm - Q_0 \cdot C_{A(t)} \cdot Pm = \frac{dm_A}{dt}$$

$$\int dm_A = Q_0 \cdot C_{A0} \cdot Pm \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C_{A(t)}}{C_{A0}}\right) \cdot dt$$

$$m_A = Q_0 \cdot C_{A0} \cdot Pm \cdot \text{Área}$$

[Ecuación 3.2 masa adsorbida/desorbida en el lecho]

donde Q_0 es el caudal de entrada en NI/min , igual al de salida, C_{A0} es la concentración del n-hexano (A) en mol/L , $C_A(t)$ es la concentración a la salida del lecho en mol/L , Pm el peso molecular, t el tiempo expresado en minutos y m_A la masa adsorbida en g. El área por encima de la curva, C_A/C_{A0} vs al tiempo, (en color gris en la Figura 3.4) corresponde a la integral de tiempo en el lado derecho de la [Ecuación 3.2 masa adsorbida/desorbida en el lecho].

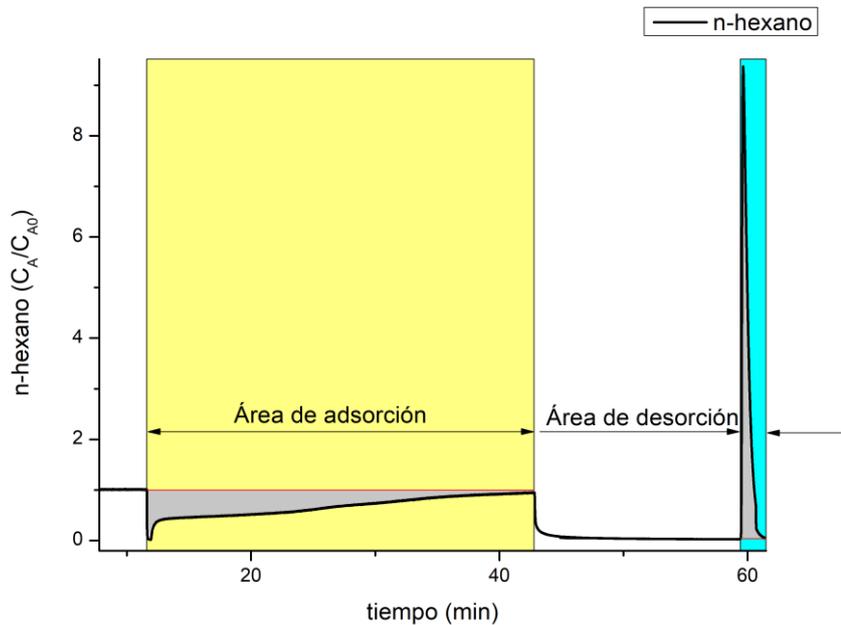


Figura 3.4 Áreas de adsorción (izda) y desorción (dcha)

En el balance de masa para la desorción del n-hexano se asume también que no hay dispersión axial (2), y que el caudal a la salida es prácticamente igual que el caudal a la entrada (3).

$$-S = A$$

$$-Q_0 C_A = V \frac{dC_A}{dt}$$

[Ecuación 3.3 Desorción de n-Hexano en el lecho]

A la hora de integrar esta ecuación, hemos de tener en cuenta que la concentración de n-hexano que sale del lecho es en función del tiempo y la temperatura:

$$C_A = f(t, T) \tag{5}$$

Cuanto mayor es la temperatura en el lecho, menor será el tiempo de desorción. Además, la temperatura que se alcanza en el lecho se rige por el input que le llega, en este caso el microondas, y al aumentar la potencia de MWs, aumenta muy rápidamente la temperatura y lo que ocurre es que se estrecha la base del área de desorción. Este suceso implica que a medida que se aumente la temperatura, la altura del pico de desorción aumenta y la base decrece.

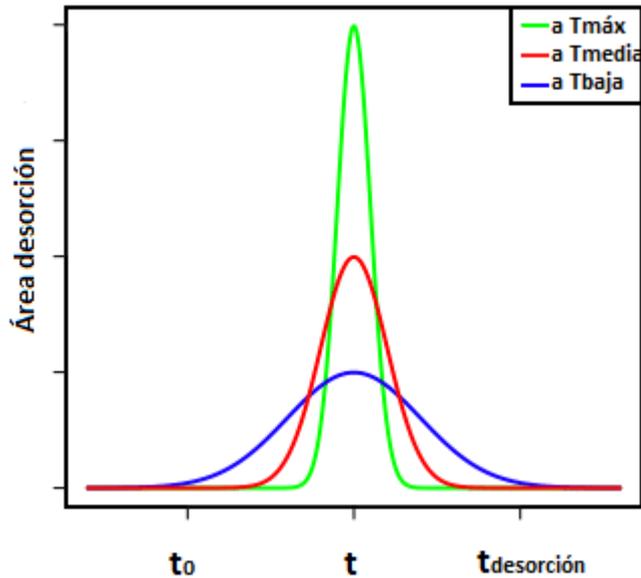


Figura 3.5 Área de desorción en función del tiempo y Temperatura

En la figura 3.4 vemos que el tiempo de desorción es bastante pequeño, (unos 1-2 minutos) en comparación con el de adsorción. Al observar la figura 3.1.7 podemos sacar la conclusión de que si se pudiera elevar la temperatura todo lo que quisiéramos el área de desorción se aproximaría al impulso que representa una función delta de Dirac:

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_A(t, T) = \delta(t - \Delta t_{desor})$$

[Ecuación 3.4 Relación de área de desorción con la función delta de Dirac]

3.1.2 Sistema de calentamiento microondas

El sistema de calentamiento microondas consta de las siguientes partes:

- I. Un generador de microondas de potencia máxima de 150 W y frecuencia de 2.43 a 2.47 GHz con un panel de control que se puede ajustar subidas o bajadas de potencia de 1 W y frecuencia 0.001 GHz como mínimo.
- II. Una guía de onda metálica rectangular hueca que permite que las microondas se propaguen a lo largo de la cavidad y el medio sin filtrarse hacia el exterior. La guía de onda rectangular permite los modos de onda eléctrica transversal (TE) y onda magnética transversal (TM).
- III. Tres modificadores de ondas de alta precisión (3-Stub Tuner) de la marca GERLING APPLIED ENGINEERING modelo GA1002 cuya función es disminuir la pérdida de microondas reflejadas. Esto es debido al desencaje de las líneas de transmisión que viajan las microondas y entra en contacto con los componentes incididos por

estas ondas, como un ajuste de impedancia con el fin de minimizar la reflexión en el sistema de microondas.

- IV. Finalmente, la cavidad de aluminio rellena de aire por donde guía las ondas hacia el reactor. Aquí se inserta la cámara IR para medir la temperatura y es monitoreada en el ordenador de trabajo.

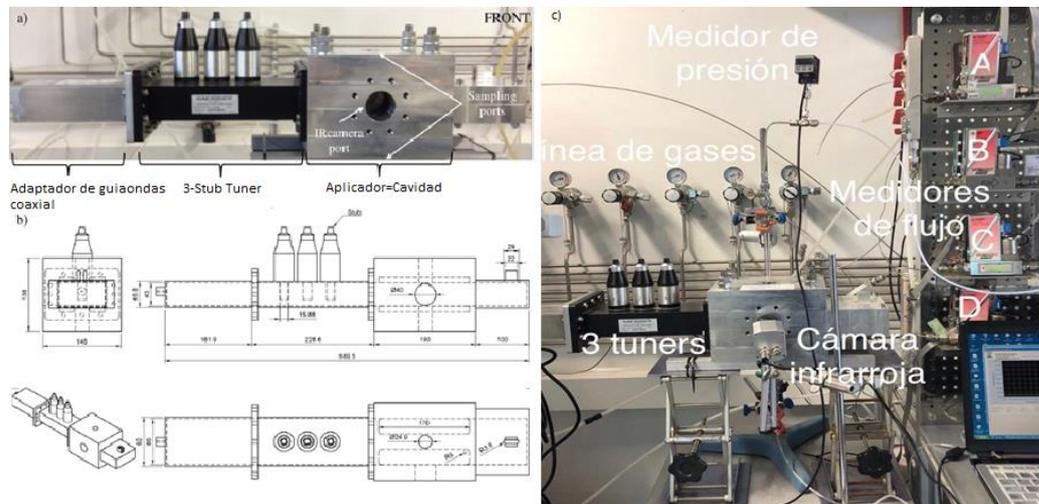


Figura 3.6 Sistema de calentamiento microondas

3.1.3 Ensayos de combustión

Para la eliminación del n-hexano se procede a cambiar el lecho de zeolita NaY por un catalizador, la misma zeolita Y, pero en la que se ha intercambiado Pt por los iones Na^+ del NaY y que es denominado como PtY. La masa de este catalizador es de 400 mg y $L=1.4$ cm, $D_{\text{interno}}=7$ mm y diámetro de partícula entre 80-150 μm . Se alimenta una corriente de n-hexano de 500 ppm y un caudal de 100 Nml/min. Se hace pasar una corriente de aire sintético de 100 Nml/min. La potencia que se emplea en la combustión es de 40 W y todo es seguido por el software en línea QUADERA del EM para detectar las señales de n-hexano y la formación de CO_2 al ser quemado este hidrocarburo.

Las etapas son similares a las de adsorción y desorción:

- Primera etapa una línea base
- Segunda etapa con una adsorción de 5 minutos (sin llegar a la saturación) y un barrido con el aire sintético también a 100 ml/min a 25 °C y 101 kPa para asegurar deshacerse de restos de n-hexano en líneas y lecho.
- Tercera etapa combustión con la corriente de aire sintético.
- Cuarta con un posterior barrido con N_2 además de bajar a la temperatura a la de 25 °C y calentamiento con microondas con el mismo tiempo empleado con aire.

Finalmente se ha realizado un ensayo de adsorción y combustión de DMMP en el lecho PtY seguida de su posterior combustión con aire sintético a 100 ml/min y se registra la señal que nos da de CO₂ en el software en línea QUADERA del EM. La concentración de la corriente de DMMP es de 14 ppm.

Para la adsorción del DMMP se realiza cambios en la planta, como es la incorporación del sistema para la generación de una corriente de DMMP, 14 ppm en N₂, con su propio caudalímetro y se alimentan 40 Nml/min de esta corriente.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis químico del platino

Para conocer la cantidad de Pt presente en el catalizador Pt-ZY se realizó la digestión del catalizador y posterior análisis de la muestra digerida por espectroscopia de emisión atómica, (Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy MP-AES 4000). El análisis de la muestra se realiza por triplicado y siguiendo el protocolo que se detalla a continuación:

1. Se añaden 15 mg de catalizador a 15 mL de agua regia (relación volumétrica de 3:1 (3 de HCl y 1 de HNO₃)), que se introducen en un autoclave.
2. Calentamiento del autoclave en microondas a 300 W y 200 °C durante veinte minutos. Una vez enfriado, se filtra el sólido restante con una jeringa, se trasvasa a un matraz aforado (de 150 ml) y se procede a centrifugar las muestras.
3. Preparación de disoluciones patrón. Estas disoluciones contienen la cantidad conocida de platino con el fin de obtener una recta de calibrado del metal. Se realizan seis disoluciones patrón que escalan desde el blanco (sin contenido de platino) hasta 3 ppm de Pt con un escalón de 0,5 ppm por cada uno.
4. Análisis de la composición química de la muestra en el equipo de espectroscopia de emisión atómica de Plasma inducido por Microondas (Aligent 4100 MP-AES). Se realiza la media con la longitud de onda que menos error presenta en la calibración que es en este caso la longitud de Pt (306.471). En el Anexo (Figura 7.3 se presenta la calibración del Pt)

3.2.2 Caracterización mediante microscopia electrónica (SEM) y análisis químico mediante EDX

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica avanzada para caracterizar la morfología de superficies de sólidos y en nuestro caso para caracterizar el catalizador Pt-ZY. A diferencia de los microscopios ópticos que utilizan luz, el SEM emplea un haz de electrones que son enfocados por lentes electromagnéticas hacia la muestra. La ventaja principal de usar electrones en lugar de luz reside en la longitud de onda mucho más corta del haz de electrones, lo que permite una resolución superior; es decir, cuanto más corta es la longitud de onda, más pequeñas son las partículas que

podemos visualizar detalladamente. En un SEM, el haz de electrones primarios incide sobre la muestra, e interactúan con los átomos de la misma, produciendo nuevos haces de electrones que contienen información sobre la muestra, como su topografía, composición, y otras propiedades.

El análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acompaña al SEM para identificar la composición química del catalizador. Este análisis se basa en la detección de los fotones de rayos X emitidos por la muestra cuando es estimulada por el haz de electrones. Cada elemento tiene un espectro característico de rayos X, lo que permite al EDX mapear la distribución elemental y cuantificar la presencia de distintos átomos en la superficie de la muestra. Los microscopios SEM operan típicamente en un rango de energía de 5 a 50 keV, correspondiente a longitudes de onda de electrones entre 0.17 y 0.05 Å. Por lo tanto, la técnica SEM proporciona información detallada sobre la morfología y el tamaño de las partículas, mientras que el análisis EDX revela la composición elemental y las proporciones de los distintos átomos en la muestra.

En este trabajo se ha empleado el equipo SEM empleado es un INSPECT F50 perteneciente al Laboratorio de Microscopias Avanzadas de la Universidad de Zaragoza.

4 Resultados

4.1 Ensayos adsorción y desorción con MWs

Se comenzó con ensayos preliminares, utilizando diferentes potencias (150 a 40W) de microondas para el calentamiento y observando la evolución de la temperatura, así como la cantidad desorbida. Es importante destacar que no hay un sistema de control de la temperatura sino solamente la medida a través de una cámara IR. Cuando se alcanzan los 275°C, el software de la cámara deja de registrar la temperatura y no se observa el valor real alcanzado, ya que era necesario un cambio de configuración en la cámara. Para la máxima potencia de 150W el lecho alcanzaba temperaturas superiores a 275 °C, se puede observar en la Figura 4.1, (gráfica de la derecha) cómo hay una línea recta a 275°C. Este alto incremento de temperatura puede deteriorar la zeolita y en algunos casos después de los 150W del lecho salía un sólido aglomerado en lugar del polvo introducido, indicando que se habían alcanzado temperaturas superiores a los 1000°C, cercanas a la fusión del material, por lo que se perdían las propiedades de adsorción.

El calentamiento descontrolado de la zeolita se ha descrito previamente (Nigar, 2017). Inicialmente la zeolita se encuentra hidratada y se realizó un calentamiento a baja potencia en el que se alcanzaron 180°C (Figura 4.1, gráfica de la izquierda) la molécula de agua absorbe la radiación microondas y la zeolita se deshidrata. A continuación se vuelve a realizar el calentamiento y en este caso el dipolo responsable

del calentamiento son los cationes móviles de la zeolita, cuando esta movilidad entre los sitios de intercambio aumenta se produce un calentamiento descontrolado que da lugar a un fenómeno de “*thermal runaway*”. Esto supone una dificultad de control para el calentamiento de zeolitas con cationes de gran movilidad, es decir zeolitas con bajas relaciones Si/Al, como es nuestro caso con Si/Al=2.5.

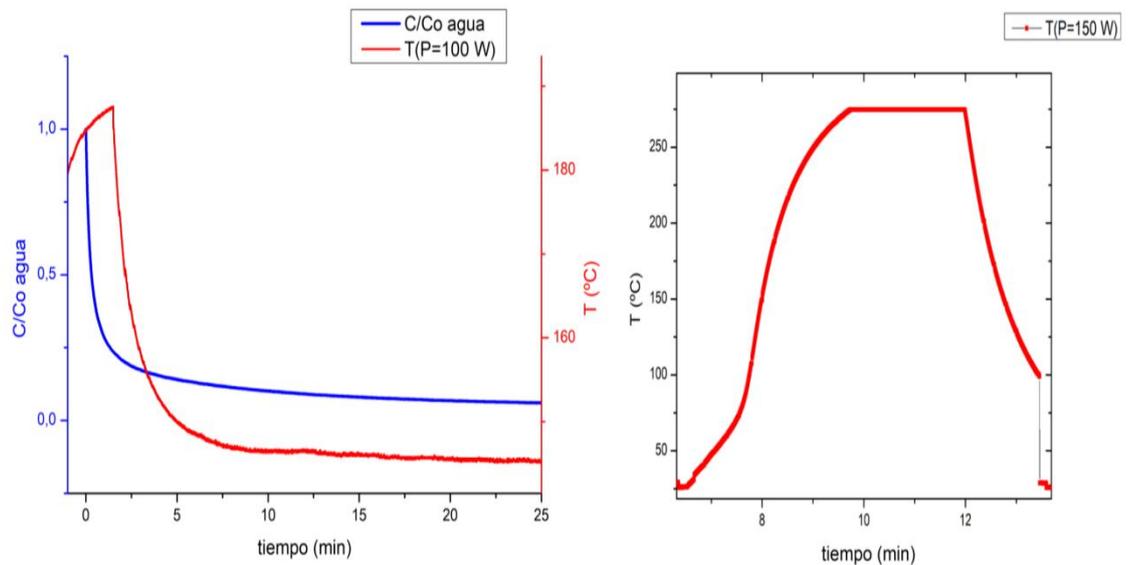


Figura 4.1 Eliminación de agua en el lecho y temperatura alcanzada para una potencia de 150W

Ohgushi explicó, para la zeolita A, con relación Si/Al=1, que el catión en el sitio III (cerca del anillo del cuarto miembro de la estructura de la zeolita) es clave ya que en según la relación $\text{Na}_{12-2x}\text{Ca}_x$ tendrá mejor o peor absorción microondas. En su estudio demuestra que cuánto menor número de cationes Ca^{2+} (4A denotado para $x = 0$ y 5A para $3 < x < 5$) mejor será el rendimiento de absorción de microondas y mayor temperatura alcanza (Ohgushi & Numata, 2003). Es por esto por lo que este calentamiento puede ser difícil de controlar. Ohgushi y Akiko realizaron experimentos de irradiación a zeolitas 4A, 5A, 13X (Si/Al=2,5), Na-modernite (Si/Al=20) con una potencia de 500 W y un tiempo de 30 minutos. Se llega a la conclusión que las zeolitas 4A son más propensas a sufrir thermal runaway y una forma de controlar este suceso es la mezcla entre estas zeolitas, por ejemplo, las 5A tienen menor eficiencia en la absorción de microondas y su mezcla mejora obtener una temperatura estable (Tatsuo & Akiko, 2001).

Teniendo en cuenta estos resultados, a elevada potencia, se optó por disminuir la potencia de calentamiento durante la desorción a 40W. La Figura 4.2 muestra las curvas de desorción obtenidas junto con la evolución de la temperatura para las dos potencias estudiadas. A elevada potencia (Figura 4.2c)) se alcanza la temperatura de 275°C y superior en tan solo medio minuto y en ese tiempo se produce el pico de desorción. Por otra parte a 40W se alcanzan temperaturas de tan solo 70°C. Es evidente que al aumentar la potencia mejoraría la etapa de desorción, aunque con el

riesgo de sufrir el suceso de “thermal runaway”. Es por ello por lo que se prefiere escoger potencias más bajas que la de 150 W para prevenir situaciones no deseadas.

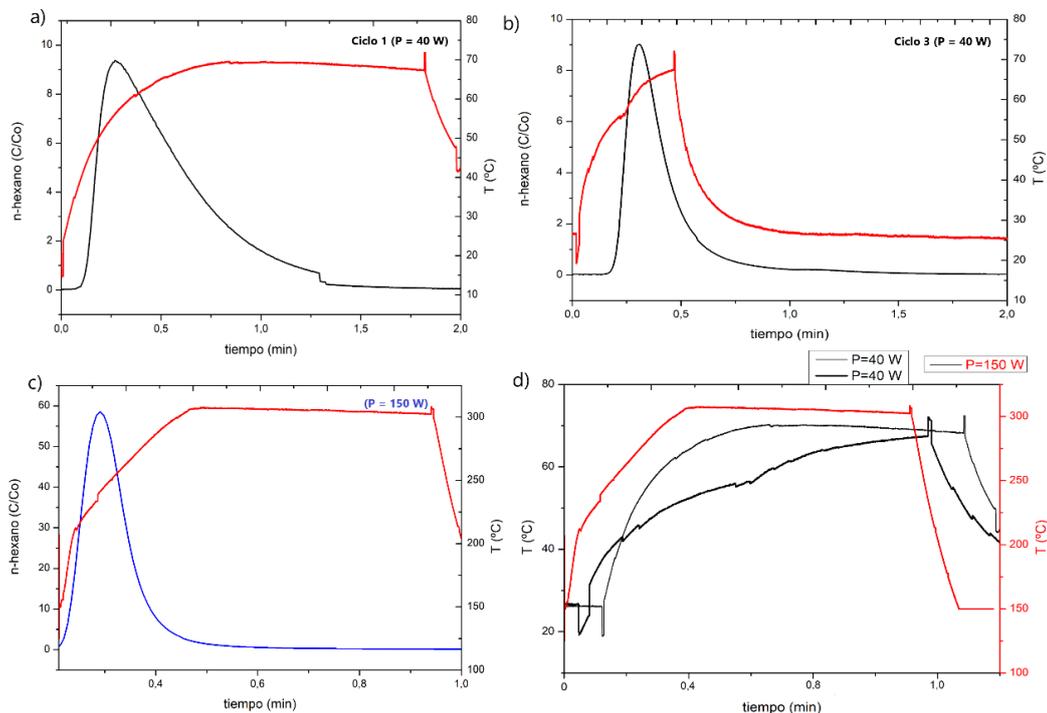


Figura 4.2 a) y b) Ciclos de desorción a 40 W, c) desorción a 150 W y d) comparación de temperaturas entre 40 y 150 W

Los ciclos de desorción a una potencia de 40 W nos indica que la cantidad de n-hexano desorbido son bastante similares y en cuanto al rendimiento del tercer ciclo, este es debido a sobrecalentar el lecho para eliminar el agua y que se deteriore. Las temperaturas alcanzadas son entorno a los 70-75 °C para lograr una correcta desorción y un tiempo entorno al minuto y minuto y medio sin llegar a necesitar a los dos minutos establecidos como set point (Tabla 4.2). El rendimiento obtenido a esta potencia es del 50 % de masa desorbida en el lecho comparada con la masa adsorbida. Para una potencia empleada de 150 W, el rendimiento mejor un 20 % en masa desorbida frente a masa adsorbida, la temperatura alcanza unos 300 °C aunque a los 250 °C ya había llegado al máximo pico de desorción y un tiempo de medio minuto en terminar la etapa de desorción. Se ve que el área aumenta en alto y estrechándose en su base a medida que el input de potencia aumenta como se observa en la Figura 3.1.7. Es evidente que al aumentar la potencia mejoraría la etapa de desorción, aunque con el riesgo de sufrir el suceso de thermal runaway al continuar el lecho sin que se apague o aumente el caudal de N₂ que pasa por él. Es por ello por lo que se prefiere escoger potencias más bajas que la de 150 W para prevenir situaciones no deseadas.

La cantidad de n-hexano adsorbido y desorbido a distintas potencias en la zeolita NaY se presenta en la Tabla 4.1. La cantidad adsorbida en 80 minutos en el primer ciclo para los experimentos 1 y 1' es similar 227 y 205 mg/g, confirmando la reproducibilidad del experimento. Cuando se realiza la desorción a elevada temperatura el rendimiento de la desorción (Ec. 4.1) es del 62,8% (Tabla 4.2), este resultado se puede atribuir a que no ha sido posible registrar algún dato al tratarse de un proceso muy rápido, la base del pico es muy estrecha. Por otra parte en el caso de la desorción a baja temperatura también se observan rendimientos de desorción de entre el 53% y el 43%, en este se puede atribuir a que la temperatura de 70°C no es suficiente para desorber todo el material.

Tabla 4.1 Ciclo de adsorción

Ciclo	Área Adsorc. (min)	Tiempo de adsorc. (min)	Masa Adsorbida (mg/g)	Área Desorc (min)	Tiempo de desorc. (min)	Masa Desorbida (mg/g)
1' (P=150W)	10,13	79,64	227	6,36	0,50	142
1 (P=40W)	9,59	79,05	205	4,97	2,04	110
2 (P=40W)	7,82	67,47	175	4,22	1,89	94
3 (P=40W)	5,28	31,07	117	2,27	1,94	50

Tabla 4.2 Rendimiento adsorción/desorción

	Ciclo 1'	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Rendimiento (%) Desorción/Adsorción	62,80	53,70	53,96	43,16

$$\text{Rendimiento desorción} = \frac{\text{Área}_{\text{desorción}}}{\text{Área}_{\text{Adsorción}}} \cdot 100$$

[Ecuación 4.1 Rendimiento de desorción]

4.2 Eliminación catalítica

4.2.1 Caracterización del catalizador

El contenido en Pt, centro activo del catalizador, se analizó mediante análisis químico por espectroscopia de emisión atómica (3.2.1 Análisis químico del platino). Se realizó la digestión de 2 muestras, la tabla 4.3 muestra el resultado del análisis y el correspondiente porcentaje en peso, calculado según la ecuación 4.2.

Tabla 4.3 Porcentajes de platino

Muestra	Peso digerido (mg)	[mg/L]	%Pt peso
1	15	2,88	2,88

2	15	3,12	3,12
---	----	------	------

$$ppm \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{masa_{catalizador} \cdot \%_{platino}}{Volumen_{disolucion} \cdot 100}$$

[Ecuación 4.2 Cálculo de % platino]

El catalizador se observó por microscopia electrónica de barrido SEM y se realizó el análisis de su composición por EDX para lo que se seleccionaron 3 zonas aleatorias de la muestra. La Figura 4.2.1 a) muestra la imagen de una de las zonas analizadas donde se aprecian los cristales de la zeolita, con un tamaño de en torno a 10 micras. En el espectro de la Figura 4.2.1 c) se identifican los elementos de la zeolita, Si, Al, y O correspondientes al esqueleto de la estructura y el Na que actúa como catión de intercambio, la relación Si/Al promedio es de 2,8 en concordancia con el valor reportado por el fabricante 2,5. El análisis del Pt, componente minoritario presenta una elevada desviación estándar, con un valor promedio de 2,47% en peso.

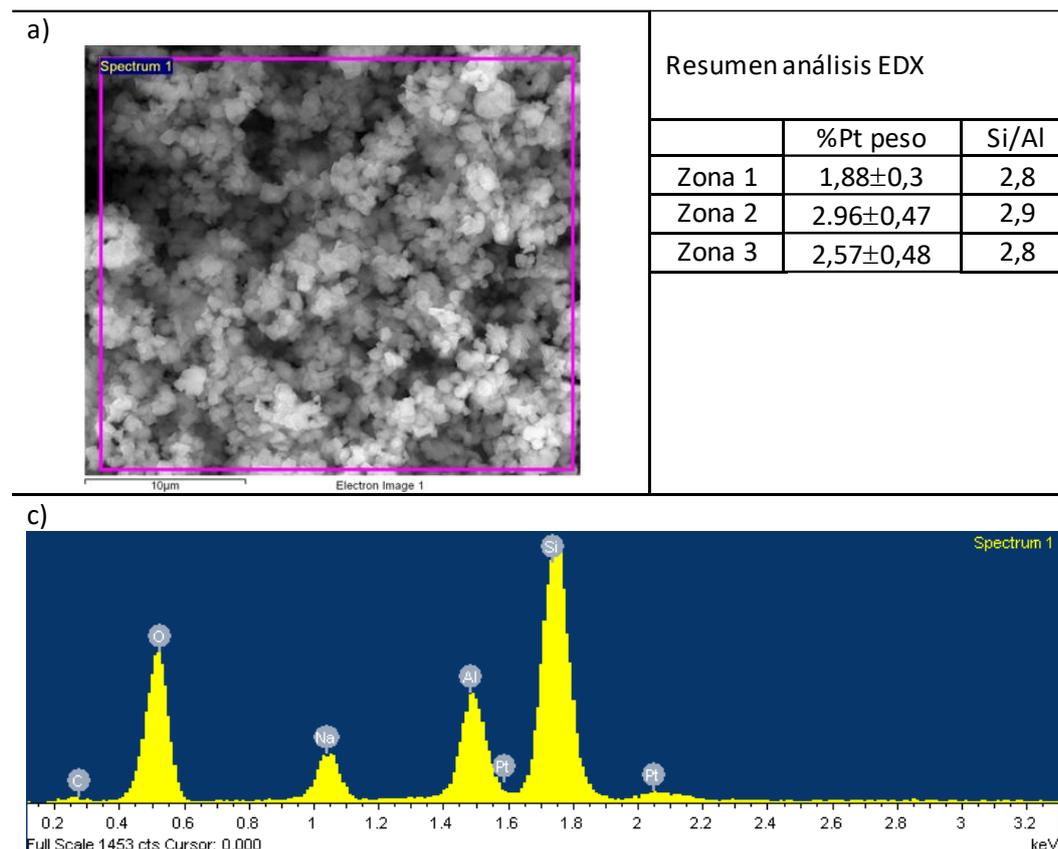


Figura 4.3 Análisis EDX a) Imagen y c) espectro de rayos X de la zona 2 analizada.

4.2.2 Adsorción y eliminación de n-hexano

En este ensayo se realiza la adsorción por un periodo de 10 minutos, a continuación, se realiza un barrido con nitrógeno por 10 minutos y finalmente se introduce aire y se enciende el microondas durante el mismo tiempo. En la Figura 4.5 se observa que al calentar el lecho la temperatura sube con una pendiente inicial que cambia abruptamente después de aproximadamente 1-2 minutos, en ese momento se produce la combustión del n-hexano adsorbido y la temperatura aumenta debido a la exotermicidad de la reacción. La señal en el espectrómetro de masas, muestra el pico correspondiente al CO₂ y una pequeña cantidad de n-hexano que no se ha quemado. Se puede observar este pico en la en el que se realiza una ampliación sin detallar la temperatura y señal de CO₂ de la Figura 4.6.

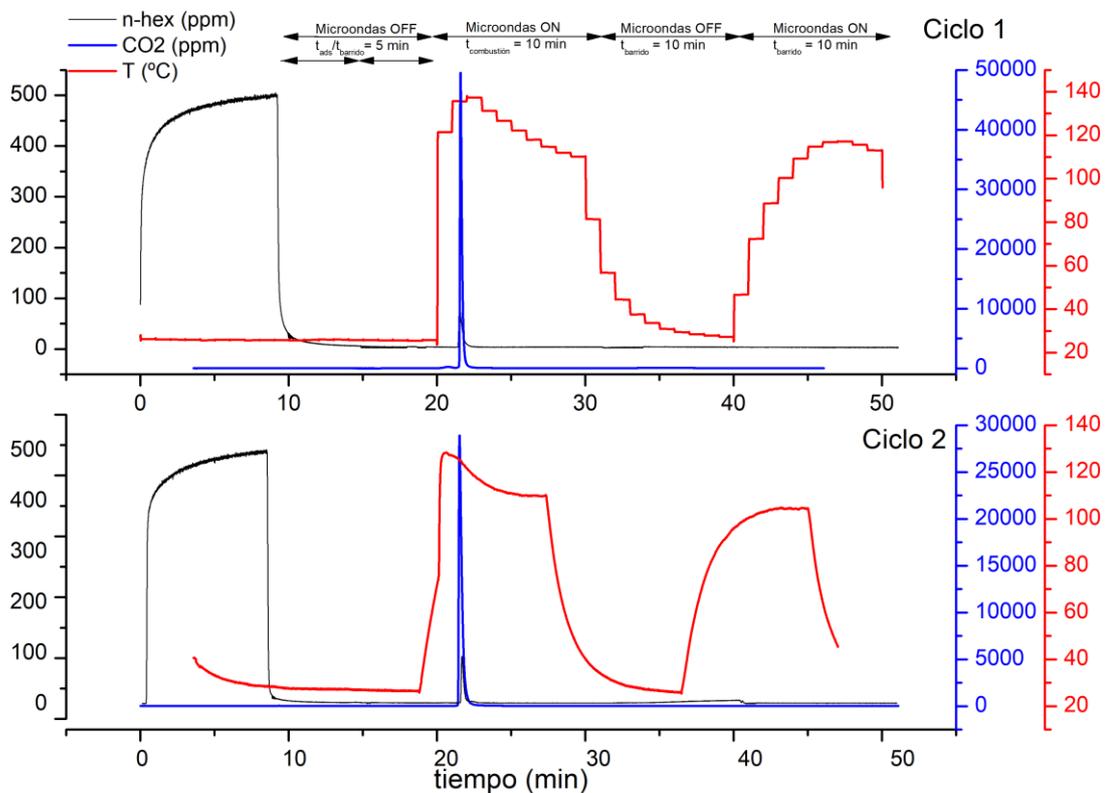


Figura 4.4 Combustión del n-hexano con aire

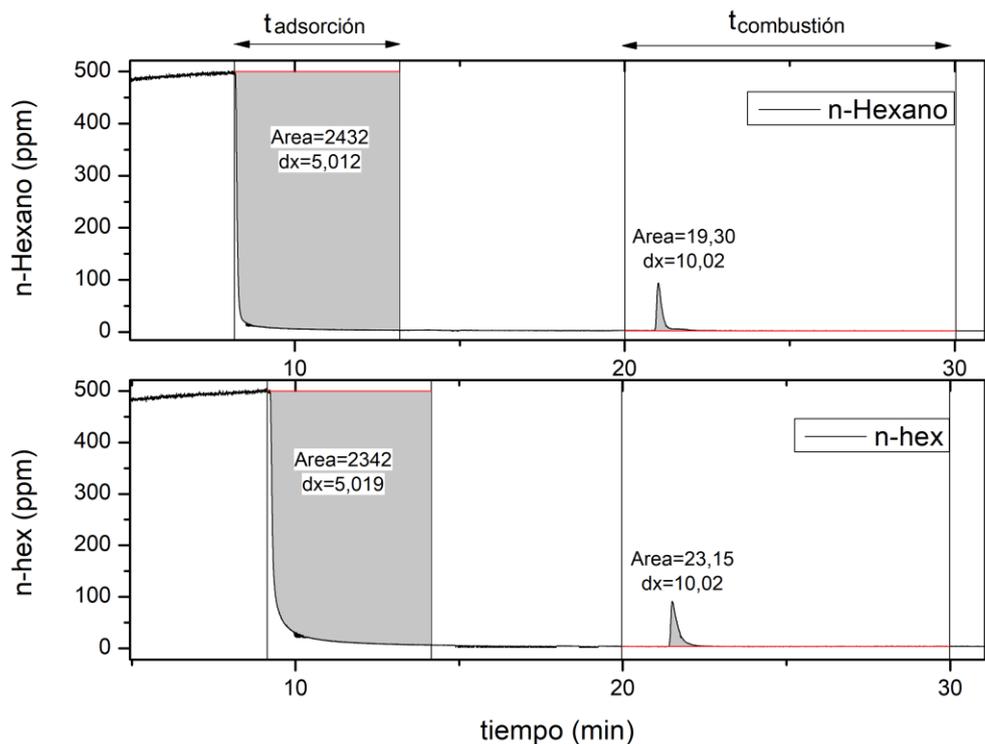


Figura 4.5 Áreas de adsorción y combustión del n-hexano

La Tabla 4.4 muestra las áreas de adsorción y combustión para el n-hexano y el correspondiente valor de la conversión de n-hexano, calculado según la ecuación 4.3. La conversión del n-hexano es superior al 99% en los tres ciclos. En la Figura 4.7 se muestran en detalle los picos correspondientes al CO₂, que van disminuyendo ligeramente a lo largo de los ciclos consecutivos. Los valores de áreas de n-hexano de la Tabla 4.4 están divididos por 500 (ppm) porque es la línea base con la que se trabajaba en la adsorción (si no se dividen entre 500 se obtiene los valores mostrados en las Figuras 4.6 y 4.7).

$$X_A = \frac{\text{Área}_{ads} - \text{Área}_{desor}}{\text{Área}_{ads}}$$

[Ecuación 4.3 Conversión del n-hexano]

Tabla 4.4 Ciclo de eliminación del n-hexano

Experimentos (ciclos)	Área adsorción (min)	Área combustión (min)	Conversión del n-hexano	Área de CO ₂ (mg·min/l)
1	4,935	0,035	0,993	17424

2	4,823	0,039	0,992	16928
3	4,803	0,047	0,990	16410

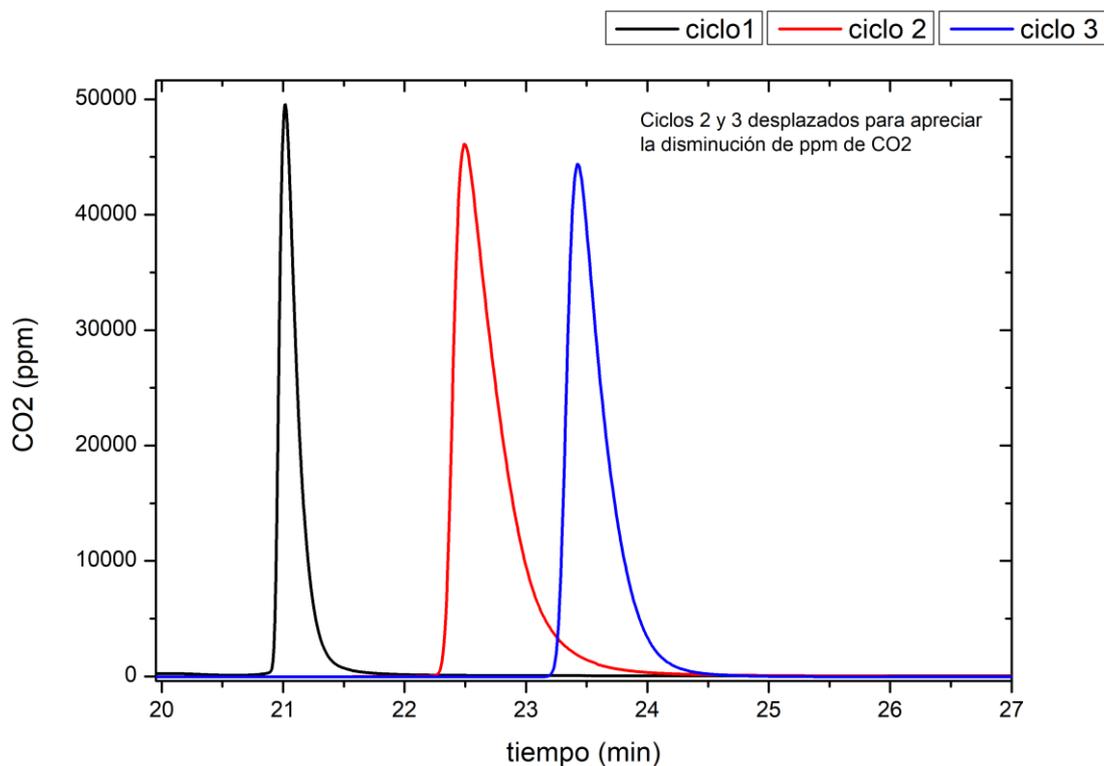


Figura 4.6 Ciclos de CO2

La ecuación al balance del carbono en la combustión es la siguiente:

$$C = \frac{\frac{CO_2}{6} + (C_6H_{14})_{salida}}{(C_6H_{14})_{entrada}} \cdot 100$$

[Ecuación 4.4 Balance al Carbono]

Tabla 4.5 Balance al Carbono

	C₆H₁₄ entrada (mol)	C₆H₁₄ salida (mol)	CO₂ (mol)	Balance de C (%)
Ciclo 1	3,43E-02	2,67E-05	2,02E-01	98,34
Ciclo 2	3,32E-02	2,44E-05	1,93E-01	97,10
Ciclo 3	2,90E-02	2,21E-05	1,70E-01	97,52

Se observa en la Tabla 4.5 que el balance al carbono es prácticamente completo en la reacción del n-hexano, por lo que se puede afirmar que la combustión es completa siendo el producto CO₂.

El incremento de temperatura adiabático durante la combustión se puede estimar teniendo en cuenta la máxima temperatura alcanzada en ese momento y restándole de la temperatura correspondiente al calentamiento microondas observada al final del ciclo, este valor es de en torno a 20°C (Figura 4.8), los valores exactos para cada ciclo se presentan en la Tabla 4.7.

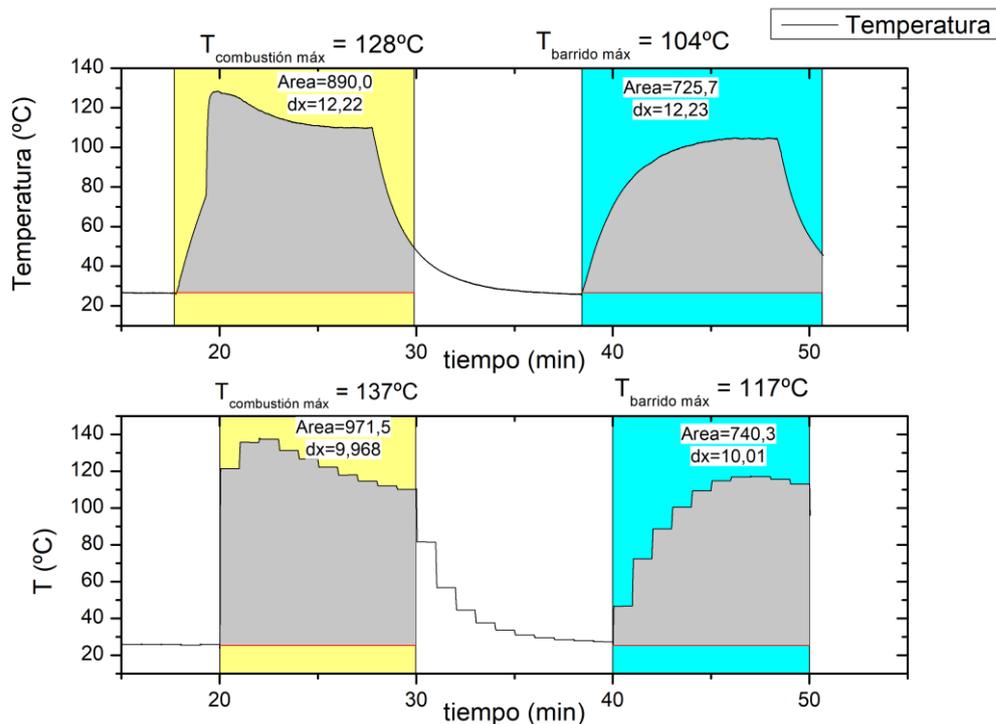


Figura 4.7 Diferencias de áreas de combustión y barrido

Tabla 4.6 Incrementos de temperaturas de combustión

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo3	σ
ΔT (°C)	24	20	22	± 2

Usando los datos de la Tabla 4.6 y las Ecuaciones 4.5 y 4.6 se obtiene que el incremento de temperatura adiabática teórica es de 24,6°C. Al comparar la temperatura de 120 oC (393 K) sin combustión con los resultados de la combustión que vemos por la Tabla 4.6, la diferencia es de 2 oC siendo casi idéntico al teórico.

Tabla 4.7 Datos termodinámicos de los compuestos

$\Delta T_{\text{adiabático}}$	O ₂	N ₂	C ₆ H ₁₄
C _{pa} (J/mol)	28,11	31,15	-4,41
C _{pb} (J/mol k)	-3,68E-6	-1,36E-02	5,82E-01
C _{pc} (J/mol K ²)	1,75E-05	2,68E-05	-3,12E-04
C _{pd} (J/mol K ³)	-1,17E-08	-1,17E-08	6,49E08
C _{pmedio} (J/mol K)	6,32	23	5,16E-01
ΔH_f° (kJ/mol)	0	0	-167,30
n (mol)	8,6E-03	3,23E-02	1,18E-04
T (K)	393	393	393
ΔH (kJ/mol)	3,02E-02	2,92E-02	-1,67E+02

$$cp(T) = cpa + cpbT + cpcT^2 + cpdT^3; \Delta H = \Delta H_f + cp(T)$$

[Ecuación 4.5 Cálculo de cp y entalpías]

$$\Delta T_{adb} = \frac{Y_{A0}(-\Delta H)}{C_p^{medio}}$$

[Ecuación 4.6 Incremento de Temperatura adiabática]

4.2.3 Adsorción y eliminación del DMMP

Por último, se realizó una adsorción durante 110 minutos por el lecho de 400 mg de PtY con 40 ml/min de N₂ con DMMP en una concentración de 14 ppm, seguida de una combustión con calentamiento MWs con potencia de 40W. Se siguió la evolución de la señal del DMMP y CO₂ durante el ensayo, así como la temperatura. La Figura 4.9 a) nos muestra una señal del DMMP en el espectrómetro de masas, que disminuye a cero durante la combustión y que después no se recupera al valor inicial. Siendo que la concentración de DMMP es muy baja, solo 14 ppm seguramente nos encontramos por debajo del límite de detección para el espectrómetro de masas. Después de la combustión, y en la Figura 4.9 b) vemos como de exotérmica es la reacción incrementando la temperatura en 90 °C para una adsorción de 154 mg_{DMMP}/g_{PtY}.

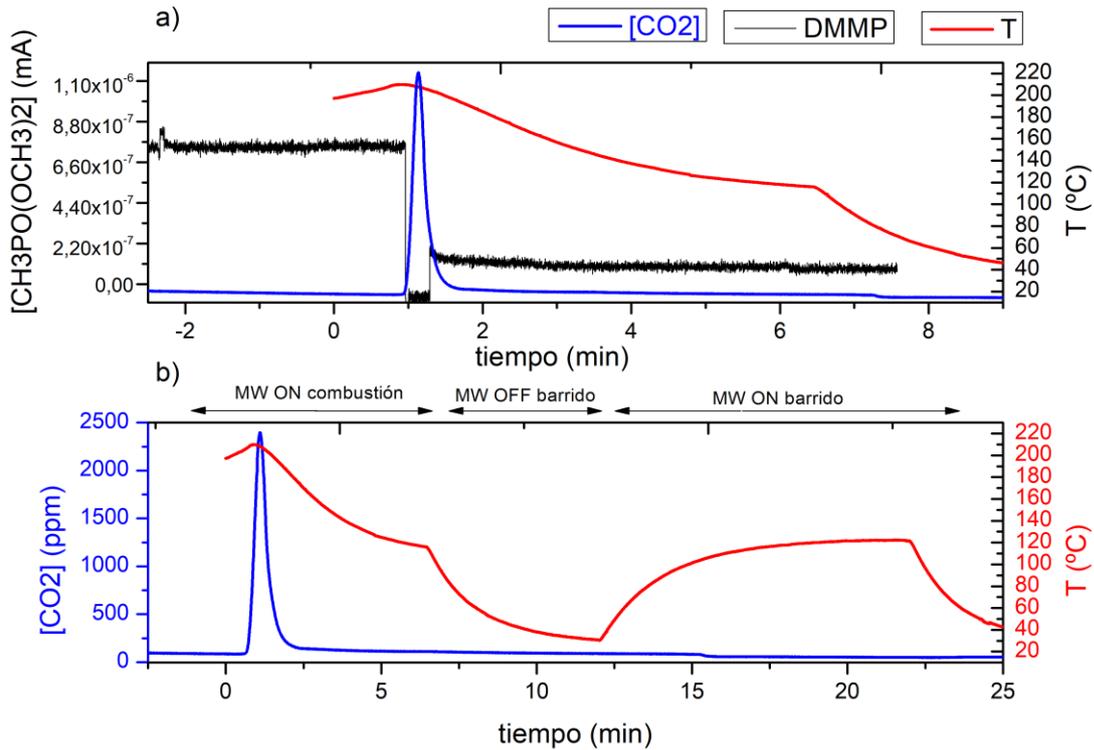


Figura 4.8 Desaparición del Dmmp frente a la formación de CO₂

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados del ensayo de adsorción, asumiendo que no hay DMMP durante la combustión, i.e. X=100% se el cálculo del balance al carbono de la misma manera que en el caso anterior, obteniéndose un balance del 97%, cercano al 100% indicando una combustión completa que no produce compuestos tóxicos intermedios.

Tabla 4.8 Balance de Carbono en la reacción del DMMP

[mol]	(C ₃ H ₉ PO ₃) _{entrada} (mol)	(C ₃ H ₉ PO ₃) _{salida} (mol)	CO ₂ (mol)	Balace al C (%)
1	4,97E-4	0	1,45E-3	97,25

5 Conclusiones

El objetivo principal en este trabajo es estudiar la eficacia en el uso de zeolitas para adsorción del n-hexano como un hidrocarburo que se encuentra en el ambiente. La desorción de este y su posterior eliminación mediante el uso de un catalizador de zeolita como soporte y platino como metal activo. Para esta eliminación se estudia la eficacia del uso de microondas como calentamiento alternativo a los empleados como la conducción y convección

1. La zeolita tipo NaY demostró una absorción rápida de las microondas, capaz de desorber la cantidad de agua adsorbida en cuestión de pocos minutos. Sin embargo, al reducir rápidamente el agua que contenía, el calentamiento de MWs se basa en el movimiento de los dipolos formados por los cationes móviles de la estructura que pueda dar lugar a un aumento súbito de la temperatura ,(thermal runaway) y fusión de la zeolita. Para evitar esta situación se procede a utilizar potencias de calentamiento MWs moderadas, P=40W y en ningún caso calentar por más de 20 minutos la zeolita cuando las temperaturas estén cerca de los 300 °C.
2. El uso de NaY como adsorbente selectivo del n-hexano mostro que podría retener hasta un 20 % de su masa al hidrocarburo y teniendo la capacidad de realizar bastantes ciclos de adsorción y desorción. El tiempo de saturación máximo en 100 mg que se logro es de 80 minutos.
3. El uso del calentamiento por microondas aseguró una velocidad de subida rápida de la temperatura, por lo tanto, las desorciones eran a su vez instantáneas. Para el primer ciclo se realiza a 150 W que es la máxima potencia y como resultado, la desorción más rápida y mayor área. Sin embargo, bajando la potencia a 40 W en favor de la vida útil de la zeolita, se pudo apreciar que al superar los 60 °C la desorción alcanzaba ya sus máximos. El tiempo de desorción era de 2 minutos y las áreas obtenidas eran muy próximas entre sí, sin embargo, el rendimiento en la desorción a esta temperatura era de en torno a un 50%.
4. El análisis realizado por espectroscopia de emisión atómica y los resultados del EDX muestran gran similitud entorno a la composición del platino, entre 2,5-3 % en masa, la relación de Si/Al es de 2,8 y se aproxima al valor 2,5 suministrado por el fabricante.
5. La combustión catalítica ha dado resultados de conversión del casi el 100 % n-hexano, siendo constante en las cuatro regeneraciones. La diferencia de temperatura entre la combustión catalítica y la regeneración del lecho con N₂ puro nos indica que se trata de una reacción fuertemente exotérmica por el incremento de temperatura adiabática de 20 °C para 25 mg adsorbidos en el lecho.
6. La evolución de la señal del DMMP, correspondiente a una concentración de 14ppm no se ha podido leer adecuadamente en el espectrómetro de masas. No obstante, teniendo en cuenta la entrada de DMMP y la salida de CO₂, el balance de C es del 97% y se concluye que la reacción es completa y que se quema todo el DMMP evidenciando el buen uso del catalizador PtY.
7. Usar esta tecnología para eliminar los COVs brinda grandes ventajas como son los cortos tiempos en desorción y combustión, y la poca energía

que es necesario aportar. Como desventaja está el control de la temperatura en el sistema experimental estudiado.

6 Bibliografía

- Council, N. H. (2008). *Guidelines for managing risks in recreational water*. Australia: National Health and Medical Research Council.
- Gracia J., E. M. (2015). *Nano-heaters: New insights on the outstanding deposition of dielectric energy on perovskite nanoparticles*. Zaragoza: Institute of Nanoscience of Aragon, University of Zaragoza.
- Hakan N., N. N. (2015). *Removal of VOCs at trace concentration levels from humid air by Microwave Swing Adsorption, kinetics and proper sorbent Selection*. Zaragoza: Nanoscience Institute of Aragon and Chemical and Environmental Engineering Department, University of Zaragoza.
- Hueso J, M. R. (2022). Gas-solid contactors and catalytic reactors with direct microwave heating: Current status and perspectives. *Catalysis Today*.
- Jialiang, L. M. (2023). *Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and its impact on properties*. Chemical Science.
- Nigar, H. (2017). *Microwave Heating in Adsorption Based Pollutant Control System*. Zaragoza: Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.
- Ohgushi, T. &. (2003). *Importance of Site III Cation of Zeolite A in Microwave Heating*. Tempaku-cho, Toyohashi: Journal of Porous Materials 10: 207–211.
- Ordóñez S., B. L. (2002). *Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst*. Oviedo: Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo.
- Quesada Ramos G., H. M. (2004). *Simulación físico-matemática del secado de la zeolita con microondas*. Ciudad de la Habana: Ingeniería Mecánica.
- Tatsuo, O. &. (2001). *Simple suppressing method of thermal runaway in microwave heating of zeolite and its application*. Toyohashi : PhysChemComm, 4(3), 18.
- Valdez, C. L. (2021). *Analysis of organophosphorus-based nerve agents degradation products by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS): Current derivatization reactions in analytical chemist's toolbox*. Molecules.

7 Anexos

Los instrumentos de trabajo, equipos y materiales son los siguientes:

- Reactor de lecho fijo: tubo de cuarzo con dimensiones de 35 cm de longitud y 9 mm de diámetro externo y 7 mm de interno, contiene fibra de vidrio como función de soporte del adsorbente y catalizador con masas de 100 mg y 400 mg.
- Medidores de presión de la marca comercial PANASONIC DP2-42E con un rango de 10 kPa a 1 MPa.
- Cuatro medidores de flujo, MF, de la marca comercial BRONKHORST HITEC modelo EL FLOW.
- Dos electroválvulas denominadas cada una V1 y V2 en serie y que funcionan como un todo o nada, o lo que es lo mismo, en ON/OFF. Son controladas por el software LABVIEW.
- Espectrómetro de masas, EM, a la salida de la planta de la marca comercial PFEIFFER VACUUM del modelo OMNISTAR AND THERMOSTAR monitorizado por el software QUADERA ANALYSIS en tiempo real. Las características de este equipo es la de detección de gases por debajo de 1 ppm, monitorizar hasta 128 masas, entrada del capilar calentado hasta 350 °C y seguimiento desde 1 a 300 amu.
- Cámara infrarroja de la marca comercial OPTRIS modelo PI 640i con su software de seguimiento que mide un rango de temperatura de -20 °C hasta 900 °C, rango espectral de 8 a 14 μm , frecuencia de imagen hasta 125 Hz y resolución óptica de 640x480 Px. Ajustada una emisividad del 0.9 para el Quarzo que es el material del reactor.
- Burbujímetro: con un volumen total de 100 ml en la que tiene las marcas de 0, 1, 10 y 100 ml para calcular los caudales por los que pasa, y así, poder calibrar otros equipos mediante el ascenso de una burbuja de jabón cronometrada.

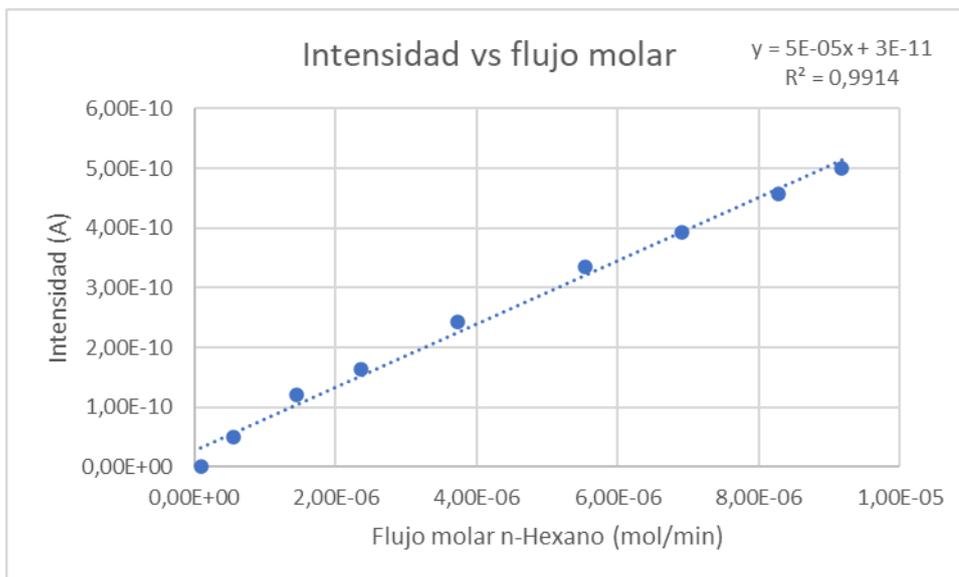


Figura 7.1 Recta de Calibración de la intensidad del n-hexano en el EM

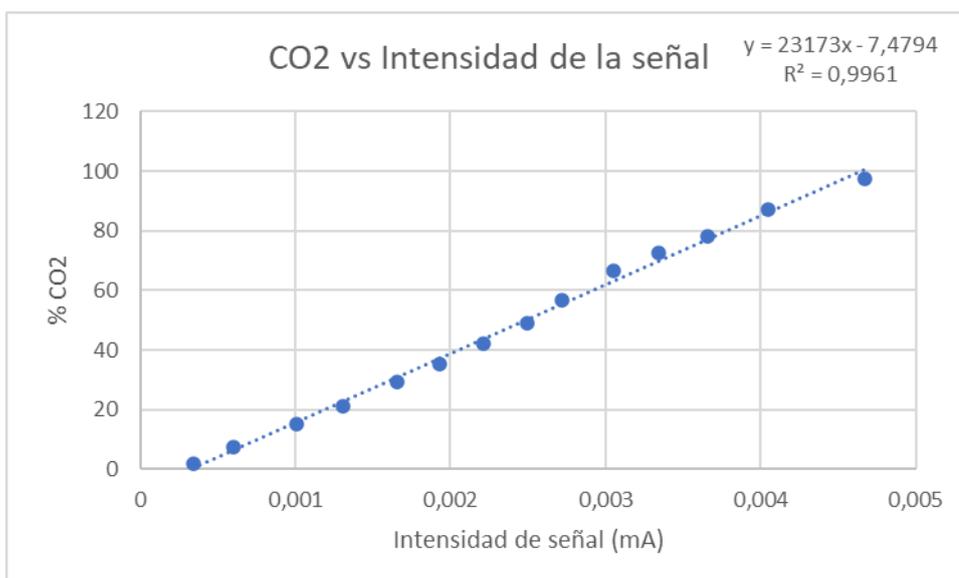


Figura 7.2 Calibración del CO2

Tabla 7.1 Recta de Calibración Pt (265.945)

Estándares	Intensidad	Método Concentración	Concentración Calculada	% Error
Blanco	0.04	0.00	0.00	N/A
0.5	1454.27	0.50	0.57	13.14
1	2850.46	1.00	1.11	10.8

1.5	4170.56	1.50	1.62	8.16
2	5164.19	2.00	2.01	0.44
2.5	6738.90	2.50	2.62	4.86
3	7157.82	3.00	2.78	7.19

Coefficiente de correlación: 0,99443

Intensidad = 2570,64*Concentración + 0,04

Tabla 7.2 Recta de Calibración Pt (299.796 nm)

Estándares	Intensidad	Método Concentración	Concentración Calculada	% Error
Blanco	-0.07	0.00	0.00	N/A
0.5	931.64	0.50	0.57	13.00
1	1840.20	1.00	1.12	11.60
1.5	2681.40	1.50	1.63	8.41
2	3330.68	2.00	2.02	0.99
2.5	4322.34	2.50	2.62	4.85
3	4572.75	3.00	2.77	7.56

Coefficiente de correlación: 0,99396

Intensidad = 1648,98*Concentración - 0,07

Tabla 7.3 Recta de Calibración Pt (306.471 nm)

Estándares	Intensidad	Método Concentración	Concentración Calculada	% Error
Blanco	7.31	0.00	0.00	N/A
0.5	3425.78	0.50	0.50	0.90
1	6935.98	1.00	1.02	2.26
1.5	10693.36	1.50	1.58	5.14
2	13704.14	2.00	2.02	1.07
2.5	17831.54	2.50	2.63	5.22
3	19183.14	3.00	2.83	5.66

Coefficiente de correlación: 0,99636

Intensidad = 6775.77*Concentración + 7,31

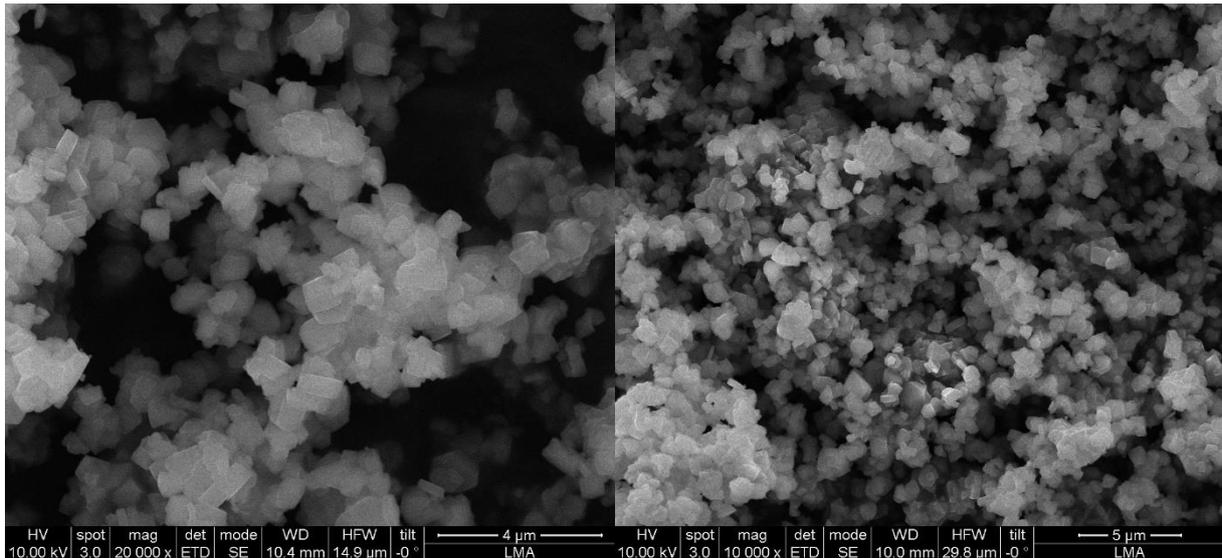


Figura 7.3 Imágenes de la muestra

7.1.1 Velocidades en el lecho fijo

Para obtener la velocidad de flujo de que atraviesa el lecho se emplea dos ecuaciones simultáneamente,

$$\rho u' - \nabla \cdot (\mu(\nabla u + \nabla u^T)) + \frac{\mu}{\kappa} u + \nabla p = F, \nabla \cdot u = 0$$

[Ecuación 7.1 Ec. Brinkman]

$$d_{ts} \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \right) = F$$

[Ecuación 7.2 Ley de Darcy]

La [Ecuación 7.2 Ley de Darcy] se emplea para medio poroso cuyos parámetros son d_{ts} es el coeficiente de escalado de tiempo, η la viscosidad cinemática, κ la permeabilidad del medio y F es la fuerza volumétrica para la transferencia de calor por convección del lecho al gas:

$$F = \rho g \beta (T - T_{ref})$$

[Ecuación 7.3 Fuerza volumétrica]

- ρ es la densidad (kg/m^3).

- g es la gravedad (m/s^2).

- β es coeficiente térmico de expansión volumétrico (K^{-1}).

Con la extensión de Brinkman, es factible la aplicación de la condición de no deslizamiento en las paredes.

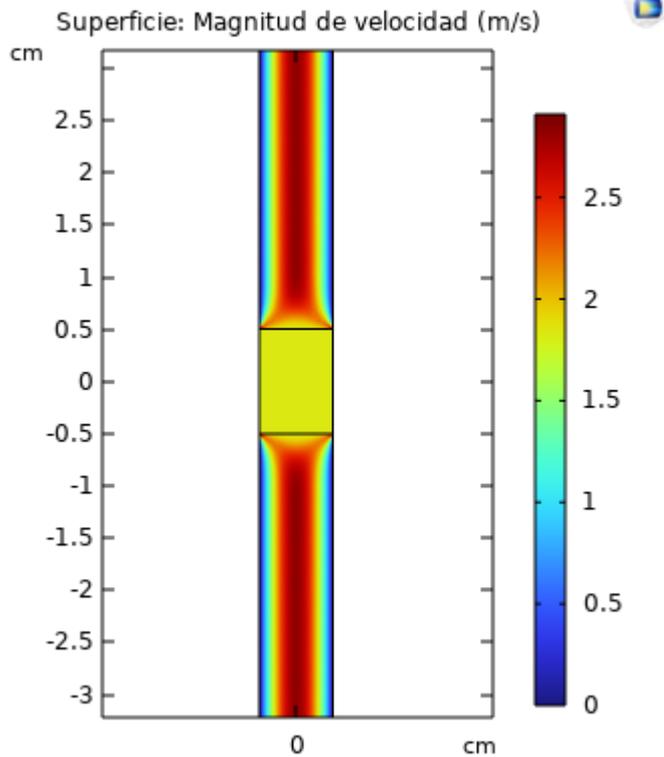


Figura 7.4 Perfil de velocidades dentro y fuera del lecho

Al dividir el caudal ($1E-4 \text{ m}^3/\text{min}$) entre la sección de diámetro interno 7mm ($3,85E-5 \text{ m}^2$) se obtiene el valor de velocidad media a lo largo del tubo de 2,60 m/s, excluyendo el lecho poroso. Vemos que la simulación en obtenida en COMSOL se aproxima bastante con un rango de valores de 1,5 a 2 m/s.

7.1.2 Pérdida de carga del reactor

-Se realiza los cálculos de perdida de carga mediante la [Ecuación 7.4 Ergun] en medios porosos con el software comercial COMSOL MULTIPHYSICS.

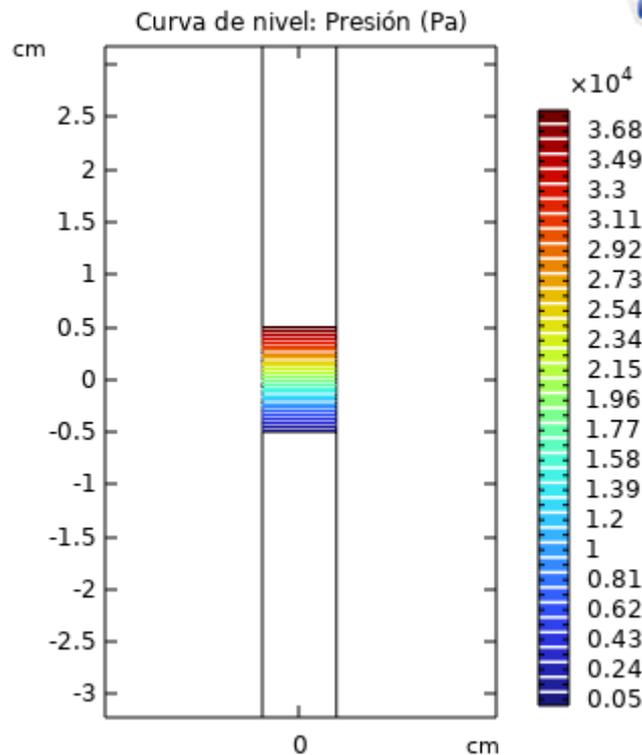


Figura 7.5 Pérdida de presión a lo largo del lecho

$$\frac{dP}{dL} = - \frac{G}{\rho_{gas} \cdot Dp} \cdot \left(\frac{1 - \Phi}{\Phi^3} \right) \cdot \left[\frac{150 \cdot (1 - \Phi) \cdot \mu}{Dp} + 1.75 \cdot G \right]$$

[Ecuación 7.4 Ergun]

Sabiendo que se puede dejar la pérdida de carga en función de la masa del lecho y no de la longitud del reactor, tal que $W = \rho_{lecho} \cdot S \cdot L \cdot (1 - \Phi)$

Donde Φ es la porosidad del lecho, S la sección del lecho (m^2) y L la longitud (m), Dp el tamaño de partícula (m), μ la viscosidad dinámica ($\frac{kg}{m \cdot s}$) y G la velocidad másica superficial ($\frac{kg}{m^2 \cdot s}$). Para los medidores de presión, la pérdida de carga que indicaba los display en 200 mg de lecho era de aproximadamente 0,04 MPa en las condiciones de temperatura ambiente y caudal de 100 ml/min de N_2 . En la Figura 4.2.3 indica unos 37 kPa de pérdida de presión en el lecho por lo que se aproxima bastante al experimental.

También se ha realizado el cálculo de pérdida de presión en Matlab con el siguiente script:

```
Simulación_fluido_medio_poroso_2D =
'C:\Users\Usuario\Desktop\Simulación_fluido_medio_poroso2D.mph';
modelo = mphload(Simulación_fluido_medio_poroso2D);
```

```
function dPt = dplecho(Q0,lc,lr,r,Pl,ep,mu,rho)
% Cálculo de pérdida de presión por el lecho
```

```

% Constantes y variables en la ecuación de Ergun en función de la longitud
lc = 0.01 %longitud del lecho [m]
Dp = 8e-5 % diámetro de partícula teo
lr = 0.45 %Longitud del reactor [m]
r = 0.0035 %radio interno
Pl = 0.01;
ep = 0.385 %porosidad del lecho
Q0 = 0.1/1000 %caudal de entrada de N2 [m3/s]
mu = 2.85e-5 % viscosidad dinámica [kg/ms]
rho = 1.25 % densidad del gas a T ambiente y constante

% Cálculos
A = pi*lc^2/4 %área transversal del lecho
v = Q0/A %velocidad promedio del gas [m/s]
dl = [0 lc] %vector longitud [m]
p0 = 101325 %Presión inicial en Pa
R = 0.082
T = [293 393]
% función de flujo másico como constante
G = rho*v/A; % flujo másico superficial (kg/m2s)
% G = zeros(size(p)); Flujo másico superf en función de la presión como
vector.
% Resultados parecido que como G constante.

    % for i = 1:length(p)
    %     G(i) = p(i).*(Q0*PM/(R*T*A)); % flujo másico superficial (kg/m2s)
    % end

Ap = (pi*r^2 + 2*pi*r*Pl); Vp = pi*Pl*r^2;
S = Ap*(1-ep)/Vp; ePd = 6*(1-ep)/S; %ePd diámetro de part. efectivo
Nre = G*ePd/(mu*(1 - ep));
if Nre < 1
fP = 150/Nre;
elseif Nre < 1e4
fP = 150/Nre + 1.75;
else
fP = 1.75;
end
dPt = -dl*G*((1-ep)/ep^3)*(150*mu*(1-ep)/ePd +1.75*G)/(rho*ePd)
plot(dl,dPt), grid, xlabel('Longitud [m]'), ylabel('Variación de P [Pa]')
end
mphclose(modelo);

```

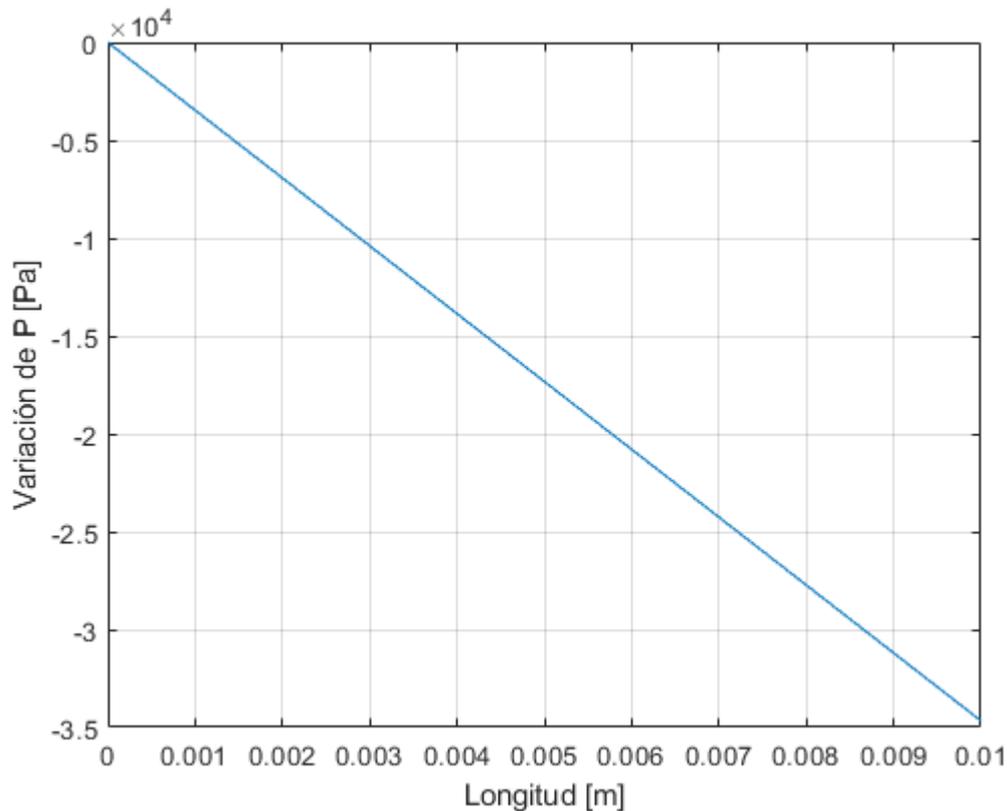


Figura 7.6 Pérdida de presión en gráfica x vs y

Vemos mejor que la pérdida de presión es lineal respecto a la longitud del lecho y como es aproximado a la pérdida observada en el display.

7.1.3 Incremento de temperatura adiabático

No se ha realizado el incremento de temperatura adiabático del DMMP por no encontrar datos termodinámicos suficientes, y las cuentas para calcular el $c_{p\text{medio}}$ de este eran dudosas.

Se inserta el script ejecutado en Matlab para el cálculo del incremento de temperatura adiabático del n-hexano:

```
function main()
    T0 = 298; % K
    Tr = [T0 393]; %Span de temperatura en K
    Ya0 = 0.00286
    % Definición de los valores termodin. O2
    cpa_O2 = 28.106 %J/mol
    cpb_O2 = -3.68E-6
    cpc_O2 = 1.75E-5
    cpd_O2 = -1.07E-8;
    DHf_O2 = 0
    m_O2 = 8.6E-3; %mol

    % Definición de los valores termodin. N2
    cpa_N2 = 31.5
    cpb_N2 = -0.0136E-6
```

```

cpc_N2 = 2.68E-5
cpd_N2 = -1.17E-8
DHf_N2 = 0
m_N2 = m_O2*79/21 %mol

% Definición de los valores termodin. C6H14
cpa_C6H14 = -4.413
cpb_C6H14 = -0.582
cpc_C6H14 = -3.12E-4
cpd_C6H14 = 6,49E-8
DHf_C6H14 = -167.300 %KJ/(mol*K)
m_C6H14 = 2.05E-4

T = linspace(Tr(1), Tr(2), 100); % Vector de temperaturas
T1 = 120+273 % K
DH = m_C6H14 * (DHf_C6H14*1000 + cpa_C6H14 + cpb_C6H14 * T + cpc_C6H14 *
T.^2 + cpd_C6H14 * T.^3) + m_N2 * (DHf_N2 + cpa_N2 + cpb_N2 * T + cpc_N2 *
T.^2 + cpd_N2 * T.^3) + m_O2 * (DHf_O2 + cpa_O2 + cpb_O2 * T + cpc_O2 * T.^2
+ cpd_O2 * T.^3);
% Cpm = Ya0 * (cpa_C6H14 + cpb_C6H14 * T + cpc_C6H14 * T.^2 + cpd_C6H14 *
T.^3) + (m_N2 / (m_N2 + m_O2 + m_C6H14)) * (DHf_N2 + cpa_N2 + cpb_N2 * T +
cpc_N2 * T.^2 + cpd_N2 * T.^3) + (m_O2 / (m_N2 + m_O2 + m_C6H14)) * (DHf_O2 +
cpa_O2 + cpb_O2 * T + cpc_O2 * T.^2 + cpd_O2 * T.^3)
Cpm = 19.46 % kJ/mol K

% DT directamente en función de DH
DT = Ya0 * (-DH) / Cpm ;

% Grafica
plot(T, DT), xlabel('T [K]'), ylabel('DT [K]')
end

```

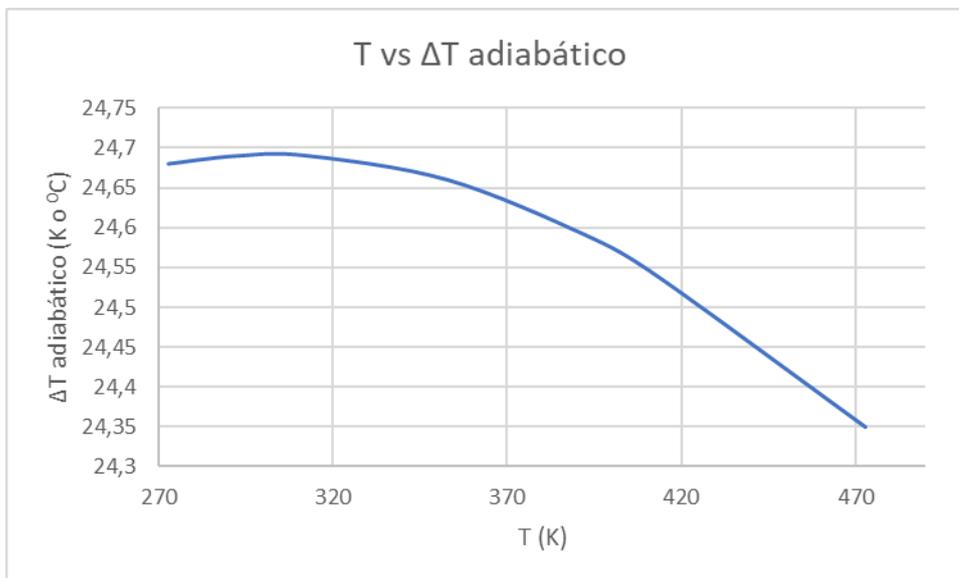


Figura 7.7 Incremento de temperatura adiabática