

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 028**

21 Número de solicitud: 201930189

51 Int. Cl.:

B01J 19/12 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.02.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.10.2019

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(75.0%)**

**Servicio de Promoción y Apoyo a la Investigación
y Transferencia, Edificio Nexus (6G) - 3ª planta,
Camí de Vera s/n**

**46022 València (Valencia) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (25.0%)**

72 Inventor/es:

**SERRA ALFARO, José Manuel;
CATALÁ CIVERA, José Manuel;
GARCÍA BAÑOS, Beatriz y
BORRÁS MORELL, Juan Francisco**

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE REDUCCIÓN DIRECTA DE UN MATERIAL MEDIANTE RADIACIÓN CON MICROONDAS**

57 Resumen:

Procedimiento de reducción directa de un material mediante radiación con microondas.

La presente invención se refiere a la reducción de materiales a bajas temperaturas (<600°C) mediante radiaciones microondas sin necesidad de utilizar agentes químicos reductores ni contactos eléctricos, más particularmente a un procedimiento para la reducción de un material, que comprende las siguientes etapas:

- aplicar radiación microondas al material dispuesto en una cavidad aplicadora de microondas y
- separación simultánea de los productos fluidos de oxidación generados del material reducido y tal que el procedimiento se lleva a cabo sin agentes químicos reductores y sin contactos eléctricos.

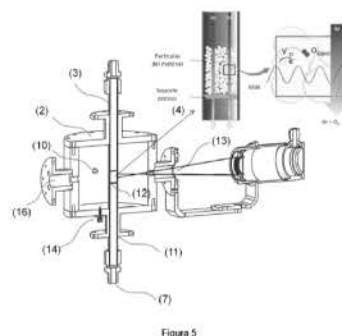


Figura 5

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO DE REDUCCIÓN DIRECTA DE UN MATERIAL MEDIANTE
RADIACIÓN CON MICROONDAS**

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo del uso de las radiaciones electromagnéticas,
5 más concretamente radiaciones microondas, utilizadas en la reducción de materiales
sin necesidad de utilizar agentes químicos reductores y la producción combinada de
productos químicos.

Antecedentes de la invención

10 El futuro de la sostenibilidad depende de un sistema de energía renovable completo,
impulsado por la disponibilidad de energía actualmente económica. El carácter volátil de
las energías renovables requiere nuevas formas eficientes de almacenar y convertir la
energía, así como el uso racional de la electricidad.

15 La transformación de los sistemas de energía de fuentes fósiles a renovables con el
objetivo de mejorar la sostenibilidad y la mitigación de la huella de CO₂ es uno de los
principales desafíos que enfrenta tanto el sector de la energía como el de la industria de
procesos.

Debido al carácter volátil e intermitente de la electricidad proveniente de fuentes de
energía renovable, se requiere una forma de almacenar la energía en los picos de
20 producción, de modo que se utilizarán en los valles de producción, manteniendo así una
estabilidad eficiente de la red en función de las fluctuaciones de la demanda. Asimismo,
la industria de procesos requiere de nuevos métodos más eficientes que permitan la
realización de distintos procesos unitarios, por ejemplo, unidades de conversión química
o de separación molecular, mediante el uso directo de electricidad (renovable) en lugar
25 procesos principalmente térmicos basados en la combustión u oxidación de
hidrocarburos de fuentes fósiles o renovables.

La conversión y almacenamiento de energía (ECS) es un concepto clave basado en la
absorción del exceso de energía renovable para generar portadores de energía química

en forma de combustible (hidrógeno, metano u otros) o productos químicos. Los métodos actuales para ECS son las celdas electroquímicas que funcionan como electrolizadores (por ejemplo, PEM EC, *proton-exchange membrane electrolyser cell* o SOEC - *solid oxide electrolyser cell* - , que producen combustible y materias primas de electricidad) o como celdas de combustible electrolítico sólido (SOFC, que produce electricidad a partir de combustible), separadores de oxígeno basados en electrolitos sólidos (SEOS - *solid electrolyte oxygen separator* - , generador de oxígeno impulsado eléctricamente) o métodos térmicos (energía solar concentrada, CSP o calor residual) para obtener los portadores de energía química. Esta transformación de *Power to X* (PtX) podría extenderse aún más para la producción, no solo de O₂, H₂ o hidrocarburos, sino también de pilas de combustible alcalinas avanzadas, síntesis de amoníaco o nitruros como material de almacenamiento de energía.

Sin embargo, la energía térmica y/o eléctrica necesaria en estos procesos es muy elevada.

En algunos casos estas transformaciones, como la reducción de materiales, puede llevarse a cabo a altas temperaturas y/o utilizando electrodos de contacto, lo cual añade mucha complejidad a la instalación, lo que resulta en una inversión muy elevada (CAPEX), un difícil control y muy difícil operatividad del proceso, además de costes de operación muy altos (OPEX) y bajas eficiencias energéticas y másicas.

El procesamiento de microondas ha mostrado claras ventajas sobre la calefacción convencional en muchos campos científicos y tecnológicos. Esta tecnología se ha convertido en un método efectivo y eficiente para el procesamiento de una variedad de materiales como cerámica, materiales compuestos, metales, catalizadores y otros sistemas de reacción [Zhou et al., 2016]. La interacción de microondas ultrarrápida con los materiales, y en particular la interacción microondas a altas temperaturas, puede crear nuevas vías de reacción y procesos que no son posibles utilizando otros métodos de irradiación.

En el documento Catala-Civera et al., *Dynamic Measurement of Dielectric Properties of Materials at High Temperature During Microwave Heating in a Dual Mode Cylindrical Cavity*. IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2015, 63, 2905–2914, se describe una cavidad de microondas y un sistema de calefacción para el procesamiento de microondas y mediciones dinámicas in situ de la permitividad. Sin embargo, el

equipamiento descrito en este artículo presenta diferencias esenciales con el equipamiento descrito en la presente invención, por ejemplo, entre otras, el hecho de que no tiene capacidad para evacuar sustancias.

5 La presente invención consigue solventar estos problemas del estado de la técnica. Con el procedimiento asistido por microondas de la presente invención, se ha conseguido reducir materiales que de otro modo no habría sido posible. Además, se lleva a cabo la reducción de materiales mediante un nuevo equipamiento que logra la activación electroquímica de materiales para la reacción química y la producción de productos químicos, como O₂ y CO, y portadores de energía, como H₂, el ánodo reducido de una
10 batería. Se aprovecha la interacción de las microondas con la naturaleza inherente de los materiales para producir una reducción de dichos materiales a temperaturas nunca observadas para este tipo de materiales, incluso en algunos casos, por debajo de 300°C.

Descripción de la invención

15 La presente invención se refiere a la reducción directa de materiales a bajas temperaturas (<600°C) mediante radiaciones microondas sin necesidad de utilizar agentes químicos reductores ni contactos eléctricos.

El término "microondas" se refiere a una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias situada entre el infrarrojo y las radiofrecuencias.

20 La expresión "reducir un material" se entiende como la disminución del estado de oxidación de, al menos, parte de los cationes que constituyen el material. El material absorbe directamente la radiación microondas sin necesidad de la presencia de otros aditivos para absorción y transferencia electrónica, como pueden ser moléculas orgánicas, polímeros, metales u aleaciones metálicas.

25 La expresión "temperatura de disparo" se entiende como la temperatura a la cual se identifica un cambio brusco de la conductividad eléctrica del material debido a la activación de portadores de carga en el mismo, lo que resulta en la reducción del material procesado con microondas.

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción de un material, que comprende realizar las siguientes operaciones:

- aplicar radiación microondas al material dispuesto en una cavidad aplicadora de microondas,
 - calentar hasta al menos superar una temperatura de disparo en el material
 - separar los productos fluidos de oxidación generados, del material reducido
- 5 y tal que el procedimiento se lleva a cabo sin agentes químicos reductores.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo sin contactos eléctricos.

En el procedimiento de la invención las operaciones mencionadas en la definición anterior, y según la reivindicación 1, no tienen por qué ser llevadas a cabo en el orden
10 que se indica. Es decir, no es un orden cronológico, se pueden realizar en el orden citado o en otro orden.

Según realizaciones preferentes, el procedimiento se lleva a cabo en un recipiente que tiene la capacidad de evacuar fluidos.

El aumento de la temperatura por sí mismo produce un aumento de la conductividad. A
15 la temperatura de disparo se produce un cambio abrupto de la conductividad, mucho más importante que el mero efecto del incremento de conductividad debido al incremento de temperatura. Esto es debido al incremento súbito de la conducción de portadores electrónicos provocado por la radiación microondas.

La aplicación de radiación microondas se mantiene hasta conseguir un incremento de
20 temperatura de entre 50-200°C, y preferiblemente entre 50 y 100°C, por encima de la temperatura de disparo.

“Súbitamente” o “bruscamente” significa en este contexto que la conductividad se incrementa en al menos un 4% en un incremento de temperatura de 4 grados centígrados

25 En el procedimiento de la invención se incrementa la conductividad eléctrica del material en al menos 50% respecto a la conductividad del material sin reducir, al incrementarse la temperatura en 4°C.

En la reducción del material se libera un producto fruto de la oxidación del anión asociado al catión, que se reduce. El producto de oxidación es en muchas ocasiones,
30 un producto inestable. No obstante, este producto oxidado puede tener utilidad “in situ”.

Según realizaciones particulares, el producto de oxidación evacuado es O₂, O₃, Cl₂, F₂, Br₂, CO₂, SO₃ o mezclas de ellos. Cuando se reducen óxidos sólidos, por ejemplo, se libera O₂, en el caso de cloruros, se libera Cl₂, en el caso de sulfuros se libera S, etc.

Si no se evacúa dicho producto de oxidación del recipiente en el que está el material dentro de la cavidad, al cesar la radiación microondas, éste generalmente reacciona de nuevo con el material y lo re-oxida, para devolverlo a su estado original.

Los materiales que pueden ser reducidos mediante el procedimiento de la invención pueden estar en estado sólido, en estado fundido, suspendidos o disueltos en un fluido. Dicho fluido puede ser, por ejemplo, agua (por ejemplo, agua en estado líquido o supercrítico) o un hidrocarburo capaz de estar en estado líquido en las condiciones del procedimiento (por ejemplo, parafinas, ceras, aceites).

Para que el fenómeno de la reducción a través de absorción de radiación microondas suceda en condiciones de uso práctico industrial (por ejemplo, por debajo de 600 °C), el material que se pretende reducir debe reunir ciertas características:

- El material debe tener en forma cristalina o amorfa, cationes susceptibles de reducirse. La reducción del material tiene lugar a través de la reducción de cationes metálicos específicos de elementos seleccionados entre Ti, Fe, Co, Zr, Cr, Nb, Ta, W, Mo, tierras raras y U (por ejemplo: Ce⁺⁴, Ti⁺⁴, Zr⁺⁴, W⁺⁶, Pr⁺⁴, Nd⁺³, Nb⁺⁵) que como consecuencia da lugar a la oxidación de su contra-anión para formar un producto que se puede evacuar.
- En sólidos, para una reducción homogénea del sólido (interior y exterior de los granos) es ventajoso tener cierto grado de conductividad iónica (para el anión específico que se oxida), de manera que el anión pueda difundir a través del grano del sólido hacia al exterior para liberarse tras su oxidación.
- En el caso de sólidos extendidos (nanoparticulados o con alta área superficial) no es ventajosa la propiedad de conducción iónica al no ser necesaria la etapa de conducción iónica en estado sólido a nivel microscópico dentro de cada grano de material.

Según realizaciones particulares adicionales, la separación simultánea de los productos fluidos de oxidación, generados a partir del material reducido se lleva a cabo mediante uno de los siguientes medios o combinaciones de ellos:

- la aplicación de vacío,
- el uso de un fluido de arrastre,
- uso de un fluido reactivo que lo consuma o
- uso de un separador selectivo del producto de oxidación generado.

5 El procedimiento de la invención puede comprender, además, una etapa de medición
in-situ de la conductividad del material a reducir mediante la aplicación de radiación de
microondas procedente de una segunda fuente y un receptor asociado sin que se
produzcan inferencias mutuas. Esta etapa u operación de medición in-situ de la
conductividad del material a reducir se puede realizar durante todo el procedimiento, no
10 tiene por qué ser una etapa previa.

La medición in-situ de la temperatura de disparo del material se puede realizar a través
de mediciones de conductividad del material a reducir y de la temperatura del material.

El procedimiento de la invención también considera, según realizaciones particulares, la
medición in-situ y en continuo de la temperatura de disparo del material a través de
15 mediciones de conductividad y de la temperatura del material.

Por encima de la "temperatura de disparo" se produce el proceso de reducción al aplicar
la radiación microondas en un dispositivo que permita el control de la homogeneidad en
la radiación en el material y control de la potencia aplicada, y así impedir
heterogeneidades y posibles deterioros del material.

20

Durante el procedimiento de reducción se puede realizar un ajuste continuo de la
potencia microondas aplicada para la irradiación, con el propósito de optimizar la
transferencia de potencia debido a que la conductividad eléctrica del material cambia
con la temperatura. El ajuste continuo de la potencia aplicada implica una mejora en la
25 cantidad de material reducido.

Es esencial en el procedimiento el control de la irradiación y de la potencia de
microondas.

El procedimiento de la invención comprende, además, según realizaciones particulares realizar mientras se aplica la radiación un ajuste continuo de la potencia aplicada para la irradiación.

5 El procedimiento de la invención comprende, según realizaciones particulares adicionales las siguientes etapas:

- colocar el material en un recipiente con capacidad de evacuación de fluidos, e inerte a la radiación MW,
- introducir el recipiente a través de un orificio situado en una pared de la cavidad aplicadora en una zona de campo eléctrico uniforme e intenso (preferiblemente, lo 10 más intenso posible) para un calentamiento uniforme y eficiente
- identificar la "temperatura de disparo" para ese material,
- aplicar radiación microondas hasta la reducción del material,
- calentar hasta al menos superar la temperatura de disparo en el material
- 15 - realizar mientras se aplica la radiación un ajuste continuo de la potencia aplicada para la irradiación y
- separar los productos fluidos de oxidación generados, del material reducido y tal que el procedimiento se lleva a cabo sin agentes químicos reductores.

20 La presente invención se refiere además a un equipamiento (Figura 1) para llevar a cabo el procedimiento definido anteriormente, que comprende:

- al menos una fuente de radiación microondas (1),
- una cavidad aplicadora de microondas (2), y
- un recipiente (3) en el que se deposita el material (4), que se va a reducir.

25

El equipamiento puede comprender, además:

- al menos un sensor de temperatura (5) para medir la temperatura del material durante la aplicación de microondas (6)
- al menos un medio para la evacuación de los fluidos (7) originados durante el 30 procedimiento de reducción.

La fuente de radiación microondas (1) para irradiación puede ser un generador de microondas basado en un magnetrón o un generador de microondas basado en un amplificador de estado sólido.

La fuente de radiación microondas (1) puede operar a frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz. Por ejemplo, según realizaciones particulares la fuente de radiación microondas (1) trabaja a las frecuencias 915 MHz, 2450 MHz o 5800 MHz, frecuencias destinadas a aplicaciones industriales, científicas o médicas que no requieren de licencia particular
5 (denominadas frecuencias ISM "*Industrial Scientific and Medical*").

El equipamiento puede comprender un aislador de potencia (9) para proteger la fuente de radiación microondas contra la potencia reflejada desde la cavidad aplicadora (2).

La cavidad aplicadora (2) puede ser un resonador de microondas, si la intensidad de radiación microondas necesaria es elevada. Además, el resonador microondas puede
10 tener forma cilíndrica, poliédrica (prismática, por ejemplo) o esférica.

La radiación microondas (6) se introduce en la cavidad aplicadora (2) a través de una guía de ondas, o a través de un acoplo o apertura (10) en alguna de sus paredes laterales o superior/inferior.

Según aplicaciones particulares el acoplo (10) para introducir la radiación microondas
15 en la cavidad aplicadora está basado en una sonda eléctrica, una sonda magnética (lazo de corriente) o una apertura en una de las paredes (laterales, superior e inferior).

La cavidad aplicadora (2) puede tener al menos un orificio no radiante situado en la pared superior y un segundo orificio no radiante situado en la pared inferior (11), que permiten el paso de sustancias, de forma particular, la introducción y evacuación de
20 gases (7).

El recipiente (3) que se dispone dentro de la cavidad debe ser de un material inerte, es decir que no absorba microondas, que no reaccione con el material que se desea reducir y que soporte las temperaturas máximas del proceso electroquímico. Dicho recipiente puede ser, por ejemplo, un tubo de cuarzo, o de alúmina, materiales inertes a las
25 microondas y con capacidad para soportar altas temperaturas (>600°C). Además, el recipiente (3) debe permitir que se pueda trabajar en contacto con distintos productos químicos, generalmente en forma de gases.

Según una realización particular, el recipiente (3) comprende un medio poroso que actúa como soporte (12) mecánico sobre el que se sostiene un material (4) en estado sólido

que se irradia. Ejemplos de soportes: membranas (fritas) cerámicas porosas, espumas cerámicas, mallas o fieltros de fibras, o placas microperforadas.

La cavidad aplicadora (2) puede comprender un orificio de acceso (13) en la pared lateral que permite medir la temperatura de la superficie del material o del recipiente que
5 contiene en material situado en el interior. Se puede medir, por ejemplo, a través de un termómetro de infrarrojos (5) colocado en el exterior de la cavidad.

Según realizaciones particulares adicionales, la cavidad aplicadora (2) comprende un acoplo adicional (14) de una segunda fuente de radiación microondas (15) de baja potencia y receptor asociado con la finalidad de realizar mediciones in-situ y simultáneas
10 de conductividad. Dicha segunda fuente está protegida de interferencias con la primera fuente de radiación.

También de forma opcional, la cavidad puede disponer de orificios adicionales (16) para disponer medios de grabación, tales como cámaras de video para observación del material durante el proceso de reducción.

15 Dichos orificios, y en general, los orificios de la cavidad poseen dimensiones, y están posicionados, para garantizar que no perturben los campos ni las resonancias de ambos modos resonantes, y para evitar fugas de microondas.

También de forma opcional, la cavidad puede disponer de medios para el análisis (8) de la composición de los productos liberados en el proceso de reducción, y que facilitan el
20 control y operatividad del proceso completo.

El equipamiento también puede comprender un espectrómetro de masas (8) para el análisis de los gases producidos durante la radiación microondas. El equipamiento puede comprender, además, medios de evacuación de fluidos (7) originados durante el procedimiento de reducción, tales como medios de aplicación de vacío, o medios para
25 arrastre de fluidos, o medios para hacer circular fluidos reactivos que consuman el fluido generado durante la reducción.

El equipamiento puede comprender, además, un sistema de refrigeración por agua (17).

Según una realización particular del equipamiento para reducción de materiales por microondas según el procedimiento de la invención, el equipamiento (figura 5) comprende una cavidad aplicadora de microondas (2), un generador microondas (1), un aislador para proteger el generador microondas (9), un recipiente (3) para introducir el material a reducir (4), un sensor para medir la temperatura (5) del recipiente (3) y material (4) desde el exterior de la cavidad (2) y un sistema (no incluido en la figura 5) para la evacuación de los fluidos (7) originados durante el procedimiento de reducción.

La cavidad aplicadora (2) de microondas, según una realización particular, está diseñada como un resonador microondas con forma cilíndrica para poder irradiar materiales con pérdidas dieléctricas bajas y altas del propio material con la misma cavidad.

La configuración del campo electromagnético para la irradiación por microondas exhibe un campo eléctrico uniforme e intenso en el centro de la cavidad resonadora, donde se coloca la muestra (4), como corresponde a una configuración del modo resonante transversal eléctrico TE₁₁₁.

El modo de irradiación cilíndrico TE₁₁₁ se selecciona para tener una resonancia alrededor a la frecuencia ISM de 2,45 GHz, lo que facilita su aplicación o posterior realización industrial. Las dimensiones de la cavidad están diseñadas cuidadosamente para evitar interferencias de otros modos resonantes. Estas dimensiones de la cavidad se pueden modificar para tener el equivalente modo resonante TE₁₁₁ en torno a frecuencias ISM adicionales, también disponibles para uso industrial (por ejemplo, 0,915 GHz, 5,8 GHz, etc.).

La señal de microondas de potencia (radiación microondas) para irradiar el material se introduce en la cavidad resonante (2) (cavidad aplicadora) a través de una sonda eléctrica colocada en la pared lateral a través de un acoplo (10) con un conector en N (diámetro interno ~3 mm).

La fuente de irradiación de microondas (1) puede ser un amplificador de estado sólido impulsado por la salida de RF de un analizador de red vectorial o un generador de microondas (1) basado en un magnetrón.

A la salida de la fuente de microondas (1) normalmente se coloca un aislador de potencia (9) para proteger la fuente contra la potencia reflejada desde la cavidad.

En esta realización particular, el volumen de muestra de material (4) que se va a reducir se fija en 10 mm de diámetro y 15 mm de altura, de acuerdo con el campo eléctrico en la cavidad.

5 El material se coloca dentro de un recipiente (3), sobre una membrana porosa para sostener la muestra (figuras 1 y 5), al mismo tiempo que se permite el flujo de gases debido a su porosidad.

10 El recipiente (3) para la muestra es un tubo de cuarzo (diámetro interno ~ 10 mm, diámetro externo ~ 12 mm), capaz de soportar altas temperaturas (~ 1300 °C). El recipiente (3) se introduce en la cavidad aplicadora (2) microondas a través de uno o varios orificios no radiantes (11) situados en las paredes superior e inferior hasta ubicar el material en el centro de la cavidad, en la posición de máxima intensidad del campo eléctrico, para garantizar un procesamiento uniforme de la muestra. Además, esto permite ciclos de irradiación intensos y muy eficientes.

15 Estos orificios (11) permiten la introducción y evacuación de gases a través del recipiente.

20 En esta realización particular, el tubo de entrada al recipiente (3) se conectaría a un conducto de alimentación de gases y la salida (11) se conectaría a un conducto de entrada a un analizador de gases (8), como por ejemplo un espectrómetro de masas (8). Una vez el gas de entrada fluye a través del material en régimen estacionario, se aplica la radiación microondas y se produce la reducción del material (4), que está fijo en un lecho soportado (12), de manera que se libera un gas oxidante. Dicho gas es arrastrado por un gas portador y es extraído a través de un evacuador de fluidos (7), y finalmente analizado mediante un espectrómetro de masas (8).

25 Para evitar la expansión térmica de la cavidad durante el funcionamiento, la temperatura del resonador de la cavidad puede ser controlada de manera opcional mediante un sistema de refrigeración por agua (17).

El funcionamiento automático del proceso de radiación por microondas se realiza conectando el analizador a un ordenador con un enlace GP-IB.

30 Se usa un termómetro de infrarrojos (5) para medir la temperatura de la superficie de la muestra (4) a reducir desde el exterior de la cavidad a través de un orificio al corte (13)

de 7 mm de diámetro ubicado en la pared lateral de la cavidad. Otro orificio (16) de 7 mm se utiliza para colocar una cámara de video para observar la muestra a reducir durante la radiación con microondas. Las dimensiones y posiciones de los orificios de acceso en la cavidad se diseñaron para garantizar que no perturben los campos ni las resonancias de ambos modos, y para evitar fugas de microondas.

Para una determinación correcta y en continuo de la temperatura del material irradiado por microondas a través de la medida de la temperatura superficial del material con un sensor de temperatura (5), concretamente un pirómetro de infrarrojos, se ha implementado un procedimiento de calibración basado en la introducción de muestras de referencia con temperatura controlada y se ha ajustado la temperatura medida desde la superficie.

El mecanismo de reducción impulsado por microondas requiere condiciones específicas de irradiación. Para que la reducción tenga lugar es necesario alcanzar la “temperatura de disparo” y por encima de ella siempre se da el proceso de reducción al aplicar la radiación microondas de manera adecuada. De manera adecuada significa sin dañar al material por excesiva aplicación de potencia.

Esta temperatura de disparo en el material se identifica mediante un cambio brusco de la conductividad eléctrica. El cambio de conductividad eléctrica se manifiesta también en un incremento brusco de la absorción por microondas y de la temperatura del material.

En esta realización particular, la temperatura de disparo se puede identificar a partir de la medida de la conductividad del material a reducir y este ensayo de identificación de dicha temperatura se puede realizar también en la misma cavidad de la figura 5 y simultáneamente con la radiación con microondas, con la ventaja adicional de eliminar la necesidad de contacto físico con la muestra.

En esta realización particular, para la medida de conductividad del material a reducir en la cavidad aplicadora de la figura 1, se ha añadido un acoplo (14) eléctrico en la pared inferior de la cavidad aplicadora usando un conector SMA (diámetro interno ~ 1,5 mm) y se ha instalado una segunda fuente microondas de baja potencia y un receptor de microondas alrededor de la frecuencia de 2,1 GHz, para alimentar un segundo modo

resonante TM010 que pueda coexistir con el modo principal de radiación microondas en la cavidad TE111 sin interferencias.

Se puede colocar un filtro adicional en el acoplamiento de medición del receptor para proporcionar un alto nivel de aislamiento superior a 100 dB que garantiza la seguridad de todas las operaciones simultáneas.

El funcionamiento automático de estas medidas también se realiza conectando el analizador a un ordenador con un enlace GP-IB.

En esta realización particular, la conductividad eléctrica se calcula mediante la técnica MCPT (Perturbation Cavity Microondas), donde se tiene en cuenta la despolarización del campo eléctrico en la muestra.

El recipiente (3) permite la extracción o evacuación del elemento liberado (sustancia oxidada generalmente en forma de gas o líquido), por ejemplo, mediante la aplicación de vacío, el uso de un fluido de arrastre, el uso de un fluido reactivo que lo consuma o el uso de un separador selectivo del elemento liberado, o combinaciones de ellos. Si no se evacúa dicho elemento del recipiente en el que está el material dentro de la cavidad, al cesar la radiación microondas, éste generalmente reacciona de nuevo con el sólido y lo re-oxida, para devolverlo a su estado original (en lo que respecta a su estado energético, morfológico, cristalino o composicional).

En un caso particular (se refiere al explicado anteriormente, donde describe la figura 13A), el material puede no estar fijo en el recipiente y entrar y salir como un fluido, tal como se realiza industrialmente en procesos de reactores catalíticos de lecho móvil o columnas móviles de adsorción. En dicho caso, el elemento oxidado liberado tras la aplicación de la radiación microondas se evacúa mezclado con el material reducido y habría un separador posterior, por ejemplo, tipo separador ciclónico o filtro poroso, dependiendo del estado concreto del material reducido. En este caso particular, la evacuación y separación del material reducido se realizaría necesariamente a gran velocidad para limitar la re-oxidación del material reducido en contacto con el elemento liberado en ausencia de radiación microondas.

Este procedimiento de reducción es técnicamente más sencillo que las técnicas conocidas hasta el momento, al únicamente requerirse radiación microondas y control

del fluido (composición y fluido-dinámica), generalmente usando vacío o un gas portador. De lo contrario, la reducción requiere de temperaturas altísimas (>1000 °C, dependiendo del material) y uso de agentes químicos reductores como H₂, CO o carbón sólido, con una complejidad de proceso muy elevada, riesgos de seguridad y altos
5 costes de producción.

El proceso de re-oxidación del material con una molécula como, por ejemplo: O₂, H₂O, Cl₂, F₂, HF, HCl, H₂S, N₂O, NO_x o CO₂, que contenga un átomo susceptible de ser reducido e incorporado a la estructura del material no necesita de una temperatura mínima, pero la re-oxidación será completa y rápida por encima de la “temperatura de
10 disparo”.

En función de la aplicación es necesario utilizar un material u otro, para ajustar la cinética del proceso, la estabilidad del material al “ciclado microondas”, la capacidad de reducción, la selectividad a una molécula oxidante u otra y la actividad catalítica para las reacciones (típicamente entre un sólido y un fluido, o en la interfase entre fluidos).
15 En la elección también hay que considerar las necesidades energéticas en los ciclos de reducción como oxidación, de manera que se controle (generalmente se quiere minimizar) la liberación o consumo de calor en ambos procesos.

En otra realización particular (Figura 3A), el gas formado (fluido oxidado) se evacua mezclado con el material que se va a reducir y hay un separador posterior fuera de la
20 cavidad aplicadora, que separa el material sólido reducido de la corriente gaseosa oxidada, por ejemplo, tipo separador ciclónico o filtro poroso. El material que se va a reducir (4) podría fluir en continuo, como líquido o partículas de sólido en un fluido en movimiento, a través del recipiente, como ocurre, por ejemplo, en sistemas industriales como FCC (“fluid catalytic cracking”), sistemas de “chemical looping” o reactores de
25 lecho fluidizado con arrastre. (Figura 3A) La Figura 4 muestra un proceso en el que realiza el ciclo completo de reducción inducida por la radiación microondas y oxidación meramente química del material que tiene lugar en unidades distintas, de manera que es el material el que circula a lo largo del ciclo químico redox.

De manera alternativa, se puede integrar un separador selectivo en el interior de la
30 cavidad que separe, del resto del fluido en circulación, el elemento oxidado liberado a través de la reducción del material por la aplicación de las microondas (Figura 3B).

La presente invención se refiere además a un material reducido obtenido por el procedimiento definido anteriormente.

La presente invención se refiere además al uso del procedimiento definido anteriormente, o del material reducido mediante el procedimiento de la invención, en procesos industriales, agrícolas o medicinales.

Según un uso particular, el material reducido se utiliza como absorbente selectivo para tratar una corriente gaseosa.

Según un uso particular adicional, el proceso industrial es la eliminación selectiva de un gas, como por ejemplo, O₂, O₃, Cl₂, F₂, Cl₂, Br₂, HCl, HBr, HF, H₂S o mezclas de ellos, de una corriente gaseosa. Se realiza utilizando el material en estado reducido, que es capaz de reaccionar con las impurezas (por ejemplo, O₂, O₃, Cl₂, F₂, Cl₂, Br₂, HCl, HBr, HF, H₂S, N₂O, NO_x o mezclas de ellos) y fijarlas en su estructura cristalina. Este material "absorbente" se regenera instantáneamente con la radiación microondas.

El proceso industrial puede ser la generación de un producto químico a través de la reacción del material en estado reducido y una segunda molécula orgánica - molécula oxidada - susceptible de ser reducida, para formar productos con nuevos grupos funcionales. La molécula oxidada puede ser CO₂ y el producto obtenido de la reacción de la molécula oxidada y el material reducido CO. La molécula oxidada también puede estar seleccionada entre H₂O y H₂S y el producto obtenido de la reacción de la molécula oxidada y el material reducido es H₂. La molécula oxidada puede ser una mezcla de gases que contiene H₂O y CO₂ que reacciona con el material en estado reducido, para formar directamente productos hidrocarburos (tales como alcanos, olefinas, compuestos aromáticos, alcoholes u otros hidrocarburos oxigenados).

Un uso particular adicional del procedimiento es la generación de una molécula oxidante, utilizando el producto fruto de la oxidación del anión, por ejemplo, para producir O₂, Cl₂, F₂, Br₂, S, etc. La generación de dichas moléculas inducida por la radiación microondas se puede llevar a cabo en un reactor químico de oxidación de hidrocarburos u otras moléculas (tipo *chemical looping*) en el que se genera una molécula oxidante *in situ* (por ejemplo, O₂ o Br₂), de manera que se evita su generación en otra instalación o unidad y, a la vez, se puede controlar la concentración de dicha molécula oxidante en el reactor y evitar sobrepasar límites de explosividad o

inflamabilidad, a la vez que se alcanza una elevada selectividad en la reacción de oxidación objetivo.

Un uso particular adicional del procedimiento es la generación de un producto químico a través de la reacción del material en estado reducido y una molécula elegida entre
5 alcanos, alquenos, naftenos e hidrocarburos aromáticos, para formar productos con nuevas funcionalidades. Se consigue así la funcionalización o activación de hidrocarburos, tales como metano o etano para dar olefinas, hidrógeno, gas de síntesis o hidrocarburos aromáticos.

El término “activación” se refiere a romper un enlace C-H en un hidrocarburo saturado,
10 de manera que se puede incorporar una función en ese C-, y como resultado la molécula es más activa (o reactiva) y posee nuevos grupos funcionales.

Los hidrocarburos se funcionalizan, por ejemplo, mediante algún tipo de oxidación, donde los productos de reacción suelen ser olefinas, alquinos, compuestos aromáticos y oxigenados (alcoholes, cetonas/aldehídos, ácidos, etc).

15 Según un uso particular adicional, el proceso industrial es la activación (ON-OFF) de un material, por ejemplo, para sensores, como elementos magnéticos, elementos en electrónica, etc de manera que al cambiar su estado de reducción se puedan ajustar sus propiedades catalíticas para una reacción determinada. En este caso el material esta reducido u oxidado en función de si está ON o OFF. Un ejemplo particular de este
20 uso es la activación de ZrO_2 , Nb_2O_5 , etc. cuya activación a bajas temperaturas sin agentes reductores químicos no es posible. Mediante este proceso industrial se consigue inducir conductividad electrónica en materiales o componentes, de manera que permita su uso en sensores, membranas de separación de gases (*mixed ionic electronic conducting membranes*), sistemas de seguridad, telecomunicaciones, etc.

25 Según un uso particular adicional, el material reducido por el efecto de la radiación microondas, obtenido por el procedimiento de la invención se utiliza para el almacenamiento de energía en el material reducido.

Según un uso particular adicional el material reducido se utiliza para la recarga rápida de baterías gracias a la reducción selectiva de material comprendido en el electrodo
30 negativo y la evacuación simultánea del producto de oxidación. Es decir, el almacenamiento de energía en el material reducido: baterías para recargar

instantáneamente mediante microondas o almacenamiento químico para su uso futuro en reactores químicos. Una realización se refiere a las baterías llamadas Metal-Aire, en las que el ánodo se recarga mediante la reducción con microondas, evacuándose de la cámara del ánodo el O_2 generado, y durante el uso de la batería (descarga), el ánodo se va descargando a través de la difusión de iones, por ejemplo, iones oxígeno a través de un electrodo selectivo (por ejemplo CeO_2 o ZrO_2 dopados) y produciendo en el ánodo electrones con un mayor potencial, que circularán por el circuito externo (la carga) de la batería. Otra alternativa para la aplicación en baterías Metal-Aire es el uso de electrolitos basados en conductores protónicos en combinación con la reducción in situ de H_2O .

10 Según un uso particular adicional, el proceso industrial comprende la obtención de un producto seleccionado entre O_2 , H_2 , O_2 extraterrestre - en localizaciones remotas o en misiones espaciales usando minerales extraterrestres - .

La presente invención se refiere además a un método de uso del procedimiento definido anteriormente, o método de uso del material reducido mediante el procedimiento de la invención, en procesos industriales, agrícolas o medicinales.

Según una realización particular, dicho método comprende poner en contacto el material reducido con una corriente gaseosa y realizar una absorción selectiva de uno o más componentes de la corriente gaseosa.

Según una realización particular adicional, dicho método comprende poner en contacto el material reducido con una corriente gaseosa y realizar una eliminación selectiva de un gas, como por ejemplo, O_2 , O_3 , Cl_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr , HF , N_2O , NO_x , H_2S o mezclas de ellos, de la corriente gaseosa. Se realiza utilizando el material en estado reducido, que es capaz de reaccionar con las impurezas (por ejemplo, O_2 , O_3 , Cl_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr , HF , H_2S o mezclas de ellos) y fijarlas en su estructura cristalina. Este material "absorbente" se regenera instantáneamente con la radiación microondas.

Según una realización particular adicional, dicho método comprende realizar una reacción del material en estado reducido y una segunda molécula orgánica - molécula oxidada - susceptible de ser reducida, y generar un producto químico con nuevos grupos funcionales. La molécula oxidada puede ser CO_2 , o puede ser H_2O y H_2S , o puede ser una mezcla de gases que contiene H_2O y CO_2 y los productos correspondientes serán los indicados anteriormente.

Según una realización particular adicional, dicho método comprende utilizar el producto fruto de la oxidación del anión y generar una molécula oxidante, que puede ser, por ejemplo, O₂, Cl₂, F₂, Br₂, S, etc.

5 Según una realización particular adicional, dicho método comprende realizar una reacción del material en estado reducido con una molécula elegida entre alcanos, alquenos, naftenos e hidrocarburos aromáticos, para formar productos con nuevas funcionalidades.

10 Según una realización particular adicional, dicho método comprende llevar a cabo la activación (ON-OFF) de un material, por ejemplo, para sensores, como elementos magnéticos, elementos en electrónica, etc de manera que al cambiar su estado de reducción se puedan ajustar sus propiedades catalíticas para una reacción determinada.

15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

Breve descripción de las Figuras y referencias usadas en las figuras:

- (1) Fuente de radiación microondas
- (2) Aplicador microondas
- (3) Recipiente en el que se deposita el material que se va a reducir
- 20 (4) Muestra de material que se va a reducir
- (5) sensor de temperatura
- (6) Radiación microondas
- (7) Dispositivos para extracción o separación de fluidos, evacuador de fluidos (por ejemplo, gases)
- 25 (8) Medios de análisis
- (9) Aislador de potencia
- (10) Acoplo para introducir microondas de potencia
- (11) Orificio al corte para introducir recipiente contenedor material que se va a reducir
- (12) Soporte para el material que se va a reducir
- 30 (13) Orificio para medida temperatura superficial del material que se va a reducir
- (14) Acoplo (opcional) para medida conductividad in-situ

(16) Orificio (opcional) para observación del proceso.

(17) Sistema de refrigeración por agua.

Figura 1: Esquema de la configuración del equipamiento para reducir un material mediante el tratamiento con radiación microondas.

Figura 2: Esquema de la cavidad aplicadora y componentes adicionales para reducir un material con microondas.

Figura 3: Esquema de una realización en la que se alimenta continuamente el material (4) que se va a reducir: A) esquema de la cavidad aplicadora (2) más componentes seguida de un separador (7) del gas producido en la reducción respecto al material reducido y B) esquema de la cavidad aplicadora (2) más componentes que integra dentro de la propia cavidad (2) un separador selectivo del gas producido en la reducción.

Figure 4. Esquema de una realización en la que se alimenta continuamente el material (4) que se va a reducir que integra un proceso en el que realiza el ciclo completo de reducción inducida por la radiación microondas (6) y oxidación meramente química del material (4) que tiene lugar en unidades distintas, de manera que es el material (4) el que circula a lo largo del ciclo químico redox.

Figure 5: Implementación particular del proceso de reducción en un aplicador microondas (2) configurado como una cavidad cilíndrica.

Figura 6: Diagrama de Arrhenius de la conductividad eléctrica para el material CGO con y sin aplicación de microondas.

Figura 7: Evolución temporal de la conductividad eléctrica, temperatura y corriente de iones ($m=32$) durante la aplicación de microondas al material CGO.

Figura 8: Evolución temporal de la conductividad eléctrica y corriente de iones ($m=32$) durante la aplicación de microondas al material CGO bajo una corriente gaseosa de nitrógeno.

Figura 9: Diagrama de Arrhenius de la conductividad eléctrica para el material porcelana con y sin aplicación de microondas.

Figura 10: Evolución temporal de la conductividad eléctrica y temperatura durante la

aplicación de microondas al material porcelana.

Figura 11: Diagrama de Arrhenius de la conductividad eléctrica para el material 8YSZ con y sin aplicación de microondas.

Figura 12: Evolución temporal de la conductividad eléctrica y corriente de iones ($m=32$) durante la aplicación de un escalón de radiación de microondas al material 8YSZ.

Figura 13: A) Evolución temporal de la temperatura y corriente de iones ($m=31.91$ y $M=16.03$) asociada a O_2 , y B) evolución temporal de la conductividad eléctrica y corriente de iones ($m=31.91$) asociada a O_2 . En ambos casos durante la misma aplicación de microondas sobre el material $CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ con estructura cristalina tipo perovskita bajo flujo constante de N_2 seco.

Figura 14: A) Diagramas de difracción de rayos X para el material CGO antes y después de su reducción mediante la aplicación de microondas; B) Espectro de XPS para el material CGO antes y después de su reducción mediante la aplicación de microondas

Figura 15: A) Evolución temporal de la temperatura y corriente de iones ($m=32$) asociada a O_2 , y B) evolución temporal de la temperatura y corriente de iones ($m=2.09$) asociada a H_2 . En ambos casos durante la misma aplicación de microondas en tres escalones seguidos al material CGO bajo un flujo de Ar húmedo.

Figura 16: A) Evolución temporal de la temperatura y corriente de iones ($m=32$) asociada a O_2 , y B) evolución temporal de la temperatura y corriente de iones ($m=28$) asociada a CO. En ambos casos durante la misma aplicación de microondas en tres escalones seguidos al material CGO bajo un flujo de CO_2 diluido en Ar seco y libre de N_2 .

Figura 17: A) Evolución temporal de la temperatura y corriente de iones ($m=32$) asociada a O_2 , B) y C) corrientes de iones ($m=16$ y 15) asociadas a CH_4 , D) corriente de iones ($m=28$) asociada a CO, E) corriente de iones ($m=2$) asociada a H_2 , y F) corriente de iones ($m=44$) asociada a CO_2 . En todos durante la misma aplicación de microondas, con perfil temporal en forma de escalón, al material CGO bajo un flujo de gas CH_4 sin diluir, seco y libre de N_2 .

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 En un proceso de irradiación de una muestra por microondas se emplea la cavidad cilíndrica resonante de la figura 5. La muestra consiste en 3 g de óxido de cerio dopado con gadolinio CGO ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) que se sitúa en forma de granulado sobre un soporte (12) dentro de la cavidad aplicadora (2). Se aplica una corriente gaseosa de nitrógeno (con flujo de 100 mL/min en condiciones normales) (0°C y 1 atm) que fluye a través del

10 material y se aplica radiación microondas (potencia en torno a 100 W) de manera que la temperatura aumenta progresivamente hasta alcanzar una temperatura de disparo a la que es produce la reducción del material acompañada por la liberación de O_2 gaseoso. Este proceso se ha monitorizado a través de la medida de conductividad eléctrica mostrada en la Figura 6, donde se aprecia un salto brusco en la conductividad a una

15 temperatura de disparo 136°C con un incremento en la conductividad de $\sim 18\%$ en 4°C . Este incremento brusco se relaciona con un aumento de la concentración de portadores de carga eléctricos (polarones) generados gracias a la reducción parcial del material por la acción de la radiación microondas. Asimismo, la figura incluye la medida de la conductividad cuando el calentamiento se produce por medios convencionales,

20 resistencia eléctrica y/o radiación por infrarrojos. Dicha medida muestra la ausencia de un proceso de reducción, es decir, no se observan cambios bruscos en la conductividad.

El gas de salida de (7) es analizado mediante un espectrómetro de masas (8) del tipo *Pfeiffer Vacuum OmniStar*. La figura 7 muestra la medida de la masa correspondiente al oxígeno ($m=32$) en función del tiempo del experimento. En esta figura también se ha

25 representado la evolución temporal de la conductividad eléctrica y la temperatura en función del tiempo. Se observa que tiene lugar una liberación de oxígeno que se inicia cuando se detecta una variación brusca de la conductividad eléctrica. Esta liberación de oxígeno molecular (O_2) constituye una prueba inequívoca de la reducción del material mediante la aplicación de la radiación microondas.

La figura 8 muestra los resultados de otro tipo de operación. En este caso se aplica la radiación microondas y se produce la reducción del material CGO y se mantienen la irradiación de manera que se mantiene el material reducido a una temperatura constante. La figura 8 presenta la evolución temporal de la conductividad eléctrica y la medida de la masa correspondiente al oxígeno ($m=32$) en función del tiempo. Se observa que, tras la reducción y la estabilización de la conductividad -en el nivel correspondiente a reducido- es posible mantener de manera constante ese nivel de conductividad hasta que cesa la radiación microondas.

Tabla 1: Efecto de la presión parcial de oxígeno y la potencia de la radiación aplicada durante la reducción en el incremento de la conductividad eléctrica del material CGO, temperatura de disparo y la cantidad de O₂ liberado tras su reducción mediante la aplicación de microondas.

Material	Gas	Potencia (W)	Temperatura disparo (°C)	Oxígeno liberado (mL)	Δconductividad en 4°C (%)
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂	N ₂	98.90	136	0.739	18.49
		108.84	146	1.012	29.92
	Ar	89.14	119	0.622	45.18
	0.1% O ₂ -Ar	85.73	110	0.701	41.74
	Aire ambiente	72.60	115	0.500	73.96
	0.01% O ₂ -Ar	74.56	124	0.160	49.25
	1% O ₂ -Ar	90.95	121	0.220	4.64

La Tabla 1 muestra un resumen de los parámetros clave (temperatura de disparo, cantidad de O₂ gas liberado e incremento brusco de la conductividad eléctrica) en la reducción del material CGO mediante microondas cuando en la corriente gaseosa que se pasa a través del material se ha variado la presión parcial de O₂ gaseoso. Se observa que, cuando la presión parcial disminuye, la reducción tiene lugar a temperaturas de disparo inferiores y se libera más O₂. El incremento de conductividad eléctrica parece no cambiar sensiblemente con la presión parcial de O₂.

Incluso en aire, es posible detectar la liberación de oxígeno por parte de CGO. El oxígeno liberado aumenta a medida que disminuye el pO₂ del gas de barrido, alcanzando una meseta después de pO₂ ~ 10⁻⁴ atm (0,01% O₂/ Ar). La liberación de oxígeno es una función de la potencia MW aplicada.

La Tabla 1 muestra también el efecto en los parámetros clave en la reducción del material CGO cuando se aplican distintas potencias de la radiación. Estos resultados demuestran que se puede controlar el proceso de reducción mediante el ajuste de dicha potencia. Cuanto mayor sea la potencia de la radiación microondas aplicada, mayor será la brecha de conductividad. Se puede liberar más oxígeno y por lo tanto se producen más vacantes de oxígeno, y el efecto se mide en las propiedades de transporte del material como un nivel más alto en el aumento repentino de conductividad.

Ejemplo 2

Por otro lado, existen materiales que se pueden irradiar por microondas, como pueden ser materiales del tipo porcelana, que no presentan el comportamiento del CGO y que, por tanto, no se pueden reducir mediante la radiación microondas conforme a la presente invención. La Figura 9 muestra la medida de la conductividad eléctrica para el material porcelánico en función de la temperatura cuando se está aplicando la radiación microondas (línea continua en Figura 9) y se puede apreciar que no existe un cambio brusco en la conductividad, es decir, no tienen lugar una reducción del material porcelánico y, por tanto, no existe una temperatura de disparo para este tipo de materiales. Esta figura incluye también la medida de la conductividad cuando el calentamiento se produce por medios convenciones, resistencia eléctrica y/o radiación por infrarrojos. Dichas medidas coinciden perfectamente con las medidas hechas aplicando radiación microondas, por lo que se confirma que para este material las microondas no pueden inducir una reducción del material en el rango de operación propuesto en la presente invención. Este comportamiento se observa tanto cuando el material se mide en un tubo abierto a la atmósfera, como cuando se le aplica un flujo gaseoso, como pueden ser corrientes de Ar, He, N₂, O₂, H₂, mezclas de Ar/O₂ (0,01%, 0,1%, 1,5%) y corrientes saturadas de H₂O.

La Figura 10 muestra la evolución temporal de la conductividad eléctrica y la temperatura en función del tiempo del ensayo cuando se aplica la radiación microondas sobre el material porcelánico. Se observa que la temperatura aumenta de manera lineal con el tiempo mientras que la conductividad muestra un comportamiento típico de activación térmica, pero no se observa un cambio brusco que se pueda asociar a la reducción microondas, como sí se observaba para el material CGO (Figura 7).

Ejemplo 3

La Figura 11 muestra la representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica medida de 3 g de $Y_{0.16}Zr_{0.86}O_{2-\delta}$ (8YSZ) irradiada por microondas en función de la temperatura (recíproca) cuando se hacía pasar una corriente gaseosa en Ar (con flujo

5 de 100 mL/min en condiciones normales) a través de dicho material en forma de granulado. Tal como se apreciaba para el CGO (ejemplo 1), se puede identificar una temperatura de disparo de aproximadamente 200 °C, en este caso, a partir de la cual se produce un fuerte aumento de la conductividad con la aplicación de las microondas, seguido de un incremento más lento. Este aumento brusco de la conductividad eléctrica

10 se relaciona con la reducción del material que hace aumentar ostensiblemente la concentración de portadores electrónicos. Este fenómeno va acompañado con la liberación de O_2 gaseoso (Figura 12) y la formación de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina, ya que el proceso de reducción preserva la integridad de la estructura de fluorita del material 8YSZ. Es de destacar que la reducción del material

15 8YSZ, y en particular de los cationes Zr^{+4} de su estructura, es muy compleja y normalmente requiere temperaturas muy altas (>1700 °C) combinadas con el uso de fuertes agentes reductores químicos. Asimismo, se destaca que tras la reducción por microondas se conserva la estructura de fluorita, si bien el número de vacantes de oxígeno aumenta como consecuencia de la reducción. La Figura 11 muestra también la

20 evolución de la conductividad eléctrica del material cuando no se aplica radiación microondas, observándose que presenta una curva sin un salto de activación brusco y siguiendo la curva esperada para un conductor puro de ión oxígeno (O^{2-}), como es el material 8YSZ.

La figura 12 muestra los resultados de un ensayo en el que se aplica la radiación

25 microondas y se produce la reducción del material 8YSZ bajo flujo de Ar seco (con flujo de 100 mL/min en condiciones normales) y se mantiene la irradiación de manera que se mantiene el material reducido a una temperatura constante. La figura 12 presenta la evolución temporal de la conductividad eléctrica y la medida de la masa correspondiente al oxígeno ($m=32$) en función del tiempo. Se observa que, tras la reducción y la

30 estabilización de la conductividad -en el nivel correspondiente a reducido- es posible mantener de manera constante ese nivel de conductividad hasta que cesa la radiación microondas y, en dicho punto, se observa un pico inverso (absorción) en la señal del O_2 ,

que indica la re-oxidación del material, a pesar de que el contenido de O₂ en el Ar utilizado está por debajo de 2·10⁻⁵ bar. Este ejemplo muestra que la presente invención permitirá eliminar impurezas de oxígeno de corrientes gaseosas a niveles incluso por debajo de partes por millón (ppm), es decir, permitirá purificar selectivamente corrientes gaseosas.

Tabla 2: Efecto de la presión parcial de oxígeno y la potencia de la radiación aplicada durante la reducción, en el incremento de la conductividad eléctrica del material 8YSZ, temperatura de disparo y la cantidad de O₂ liberado tras su reducción mediante la aplicación de microondas.

Material	Gas	Potencia (W)	Temperatura disparo (°C)	Oxígeno liberado (mL)	Δconductividad en 4°C (%)
Zr _{0.92} Y _{0.08} O _{2-x}	Ar	52.61	192	0.005	64.57
	0.01% O ₂ -Ar	57.59	180	0.013	56.56
	Aire ambiente	27.54	261	0.07	51.98

La tabla 2 muestra un resumen de los parámetros clave (temperatura de disparo, cantidad de O₂ gas liberado e incremento brusco de la conductividad eléctrica) en la reducción del material 8YSZ mediante microondas cuando en la corriente gaseosa (con flujo de 100 mL/min en condiciones normales) que pasa a través del material se ha variado la presión parcial de O₂ gaseoso. Se observa que la cantidad de O₂ liberado aumenta conforme disminuye la presión parcial de O₂.

Las temperaturas a las cuales la diferencia de conductividad entre el proceso convencional y el microondas son máximas, es de 361 °C para 8YSZ (ejemplo 3) y de 216 °C para CGO (ejemplo 1). La diferencia entre los materiales puede estar relacionada con la reducibilidad de sus cationes, ya que la presencia del par Ce³⁺ / ⁴⁺ es más fácil de conseguir, que para YSZ el par Zr³⁺ / ⁴⁺.

Ejemplo 4

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, varios materiales basados en óxido de cerio dopado fueron reducidos del siguiente modo: se aplicó la radiación de microondas a una potencia en el rango de 25-75 W dentro del sistema descrito en el ejemplo 1 haciendo pasar Ar a través del material. Se utilizaron varios materiales de

óxido de cerio sin dopar y dopados con Gd (10 y 20 mol. %), Pr (20 mol. %) y (Gd 10 mol. % y Nb 4%), todos ellos presentan la estructura cristalina de fluorita cúbica. La Tabla 3A muestra un resumen de los parámetros clave (temperatura de disparo, cantidad de O₂ gas liberado e incremento brusco de la conductividad eléctrica) en la reducción de los distintos materiales mediante microondas cuando a través del material se pasa una corriente gaseosa con flujo de 100 mL/min en condiciones normales. Se observa que los parámetros que caracterizan el resultado de la reducción se pueden variar controlando la composición de la red cristalina del material que se va a reducir. El dopaje permite modificar la reducibilidad del material, pero también su conductividad iónica, lo cual es importante ya que la movilidad del ion oxígeno dentro de la red cristalina juega un papel en el proceso de reducción.

Tabla 3A: Efecto del dopaje del material basado en óxido de cerio, en el incremento de la conductividad eléctrica de dichos materiales, temperatura de disparo y la cantidad de O₂ liberado tras su reducción mediante la aplicación de microondas.

Material	Gas	Potencia (W)	Temperatura disparo (°C)	Oxígeno liberado (mL)	Δconductividad en 4°C (%)
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O ₂	1%O ₂ -Ar	80.63	130	0.5	18.63
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂	Aire ambiente	72.60	115	0.5	73.96
CeO ₂ nanocristalino	Argón	28.61	100	7.3	91.78
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O _{2-x}	Aire ambiente	12.93	271	0.9	69.16
Ce _{0.86} Gd _{0.1} Nb _{0.04} O ₂	Aire ambiente	38.24	221	0.6	72.91

De manera análoga, la Tabla 3B muestra un resumen de los parámetros clave (temperatura de disparo, cantidad de O₂ gas liberado e incremento brusco de la conductividad eléctrica) en la reducción de los distintos materiales, basados en óxido de zirconio (Zr_{0.86}Y_{0.12}O_{2-x}, Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{2-x} y Zr_{0.86}Sc_{0.12}O_{2-x}), mediante microondas cuando se pasa una corriente gaseosa a través del material.

Tabla 3B: Efecto del dopaje del material basado en óxido de zirconio, en el incremento de la conductividad eléctrica de dichos materiales, temperatura de disparo y la cantidad de O₂ liberado tras su reducción mediante la aplicación de microondas

Material	Gas	Potencia (W)	Temperatura disparo (°C)	Oxígeno liberado (mL)	Δconductividad en 4°C (%)
Zr _{0.92} Y _{0.08} O _{2-x}	Aire ambiente	27.54	261	0.09	51.98
Zr _{0.97} Y _{0.03} O _{2-x}		45.59	220	0.05	69.20
ScYSZ		34.77	271	0.11	61.74

Ejemplo 5

La Tabla 4 muestra el incremento de conductividad, la cantidad de O₂ liberado y la temperatura de disparo durante la reducción, mediante la aplicación de microondas de distintos materiales con distinta composición y estructura cristalina. La muestra Si_{0.4}Al_{0.3}Ti_{0.1}Fe_{0.2}O_x es representativa de una roca típica de la luna. El proceso se realizó conforme al ejemplo 4. Se observa que es posible llevar a cabo la reducción en distintos materiales. Específicamente se observa la reducción de los siguientes cationes: Ti⁺⁴, Gd⁺³, Nb⁺⁵, W⁺⁶, Fe⁺³/Fe⁺⁴, lo cual permite ajustar propiedades del proceso de reducción mediante microondas y, por tanto, el uso de este método en distintas aplicaciones. La Figura 13A muestra para el material CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} con estructura cristalina tipo perovskita la evolución de la temperatura cuando se aplica radiación microondas bajo flujo constante de N₂ seco (con flujo de 100 mL/min en condiciones normales) y la medida de las masas correspondientes al oxígeno gaseoso liberado (m=31.91 y m=16.03) en función del tiempo. La figura 13B presenta la evolución temporal de la conductividad eléctrica y la medida de la masa correspondiente al oxígeno gaseoso liberado (m=31.91) en función del tiempo.

Tabla 4: Incremento de la conductividad eléctrica de dichos materiales, temperatura de disparo y la cantidad de O₂ liberado tras su la reducción mediante la aplicación de microondas de distintos materiales.

Material	Gas	Potencia (W)	Temperatura disparo (°C)	Oxígeno liberado (mL)	Δ Conductividad en 4°C (%)
Nb ₂ O ₅	Aire ambiente	64.8	549	0.05	78.3
Gd _{1.98} Ca _{0.02} O ₄₋₆	Aire ambiente	59.8	339	0.07	12.7
TiO ₂	N ₂	117.6	320	0.12	90.0
La _{5.5} WO ₁₂₋₆	Aire ambiente	30.0	361	0.25	31.8
NdBaLnO ₄	Aire ambiente	115.7	226	0.3	33.3
CaTi _{0.8} Fe _{0.2} O ₃₋₆	N ₂	22.3	207	1.9	42.5
Si _{0.4} Al _{0.2} Mg _{0.1} Ca _{0.05} Ti _{0.1} Fe _{0.15} O _{1.7-6}	N ₂	68.3	325	0.13	23.2

5 Ejemplo 6

La figura 14 describe la caracterización físico-química de materiales reducidos mediante radiación microondas. La figura 13A muestra en los diagramas de difracción de rayos X para la muestra CGO (Ejemplo 1) sin reducir y tras la reducción mediante microondas. Se observa un desplazamiento de los picos de difracción hacia la derecha para la muestra tratada con microondas, que confirma que el material se ha reducido. Este aumento del tamaño del parámetro de la red cristalina es característico de la reducción parcial del catión Ce⁺⁴ a Ce⁺³.

La figura 14B muestra los diagramas de XPS (espectroscopia foto-electrónica de rayos X) que permite caracterizar el estado de oxidación de distintos elementos químicos en las capas atómicas más superficiales de los materiales. En este caso, al igual que en la

figura 14A, se muestran las medidas para la muestra CGO original sin tratar y tratada con microondas. En rasgos generales, se constata la reducción de del catión Ce^{+4} a Ce^{+3} mientras que para este caso no se aprecia la reducción del catión Gd^{+3} para este material, dada la mayor reducibilidad del catión Ce^{+4} .

5 Ejemplo 7

En este ejemplo se describe cómo se puede generar hidrógeno mediante la reacción del material CGO reducido (por acción de la radiación microondas) con vapor de agua. El proceso se realizó en un montaje como el descrito en el ejemplo 1 y pasando una corriente de Ar (con flujo de 100 ml/min en condiciones normales) húmedo (3% vol). El proceso consistió en tres ciclos y cada uno se describe de la siguiente forma: (i) se aplica la radiación microondas de manera que sube la temperatura hasta que se alcanza la temperatura de disparo y el material CGO se reduce, liberando O_2 gaseoso que es arrastrado por la corriente de Ar húmedo, (ii) se mantiene la radiación microondas encendida y se mantiene la temperatura durante unos minutos, a continuación, (iii) se cesa la radiación microondas y el material CGO se oxida mediante la extracción del átomo de oxígeno del agua (vapor) de la corriente gaseosa, lo cual da lugar a la producción de H_2 gaseoso, y (iv) finalmente, se deja enfriar el material hasta temperatura ambiente. La figura 15A muestra la evolución temporal de la temperatura y la señal medida correspondiente a la masa correspondiente al oxígeno ($m=32$) en función del tiempo del experimento. Se observa, en cada ciclo, la liberación de O_2 cuando sube la temperatura bajo la radiación microondas, de manera, que se reduce el material y, posteriormente, se mantiene unos minutos a la máxima temperatura alcanzada hasta que se cesa la radiación microondas y se enfría a temperatura ambiente. La figura 15B muestra la evolución temporal de la temperatura y la medida de la masa correspondiente al H_2 ($m=2$) en función del tiempo. Se observa, en cada ciclo, la liberación de H_2 cuando se cesa la radiación microondas y la temperatura desciende, de manera, que se reduce el vapor de agua de la corriente gaseosa para formar H_2 y el material CGO se re-oxida. Esta figura demuestra por tanto un método reproducible y ciclable para la producción H_2 conforme a la presente invención.

30

Ejemplo 8

En este ejemplo se describe cómo se puede reducir CO_2 para formar CO mediante la reacción del material CGO reducido (por acción de la radiación microondas) con CO_2 de una corriente gaseosa. El proceso se realizó en un montaje como el descrito en el ejemplo 1 y pasando una corriente gaseosa seca (con flujo de 100 ml/min en condiciones normales) compuesta por CO_2 (25% vol.) diluido en Ar y totalmente libre de N_2 . De manera análoga al proceso descrito en el Ejemplo 7, el proceso consistió en tres ciclos y cada uno se describe de la siguiente forma: (i) se aplica la radiación microondas de manera que sube la temperatura hasta que se alcanza la temperatura de disparo y el material CGO se reduce, liberando O_2 gaseoso que es arrastrado por la corriente gaseosa, (ii) se mantiene la radiación microondas encendida y se mantiene la temperatura durante unos minutos, a continuación, (iii) se cesa la radiación microondas y el material CGO se oxida mediante la extracción de un átomo de oxígeno del CO_2 de la corriente gaseosa, lo cual da lugar a la producción de CO gaseoso, y (iv) finalmente, se deja enfriar el material hasta temperatura ambiente. La figura 16A muestra la evolución temporal de la temperatura y la señal medida correspondiente a las masas correspondiente al O_2 ($m=32$) en función del tiempo del experimento. Se observa, en cada ciclo, la liberación de O_2 cuando sube la temperatura bajo la radiación microondas, de manera, que se reduce el material y, posteriormente, se mantiene unos minutos a la máxima temperatura alcanzada hasta que se cesa la radiación microondas y se enfría a temperatura ambiente. La figura 16B muestra la evolución temporal de la temperatura y la medida de la masa ($m=28$) directamente relacionada con la presencia de CO . Se observa, en cada ciclo, la liberación de CO en dos pasos (a) cuando la reducción del material CGO ha tenido lugar (todo el O_2 gaseoso ha sido evacuado) y la temperatura empieza a estabilizarse, lo que implica que el sistema control de microondas reduce la potencia de la radiación aplicada y aumenta su capacidad de re-oxidarse, y (b) cuando se cesa totalmente la radiación microondas y la temperatura desciende. En ambas etapas se reduce el CO_2 de la corriente gaseosa para formar CO a la vez que el material CGO se re-oxida. Esta figura demuestra por tanto un método reproducible y ciclable para la reducción de CO_2 y la producción CO conforme a la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción directa de un material, que comprende realizar las siguientes operaciones:
- 5 - aplicar radiación microondas al material dispuesto en una cavidad aplicadora de microondas,
 - calentar el material hasta al menos superar una temperatura de disparo en el material
 - separación de los productos fluidos de oxidación generados, del material reducido,
- 10 tal que el procedimiento se lleva a cabo sin agentes químicos reductores, y donde la temperatura de disparo es una temperatura a la cual se incrementa bruscamente la conductividad eléctrica del material.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se
- 15 lleva a cabo sin el uso de contactos eléctricos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se lleva a cabo en un recipiente que tiene la capacidad de evacuar fluidos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aplicación de radiación microondas produce un incremento de temperatura de entre 50-
- 20 200°C, y preferiblemente entre 50 y 100°C, por encima de la temperatura de disparo.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se incrementa la conductividad eléctrica del material en al menos 4% en 4°C de incremento de temperatura respecto a la conductividad del material sin reducir.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el
- 25 producto de oxidación evacuado está seleccionado entre O₂, O₃, Cl₂, F₂, Br₂, CO₂, SO₃ y mezclas de ellos.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el material que se reduce está en estado sólido, en estado fundido, suspendido o disuelto en un líquido.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el líquido es agua o un hidrocarburo capaz de estar en estado líquido en las condiciones en las que se realiza el procedimiento.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la separación los productos fluidos de oxidación generados, del material reducido se lleva a cabo mediante uno de los siguientes medios o combinaciones de ellos:

- la aplicación de vacío,
- el uso de un fluido de arrastre,
- uso de un fluido reactivo que lo consuma o
- 10 - uso de un separador selectivo del producto de oxidación generado

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende, además, una etapa de medición in-situ de la conductividad del material a reducir mediante la aplicación de radiación de microondas procedente de una segunda fuente y un receptor asociado sin que se produzcan inferencias mutuas.

15

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la medición in-situ de la temperatura de disparo del material se realiza a través de mediciones de conductividad del material a reducir y de la temperatura del material.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material es un material sólido de cuya composición comprende al menos un elemento seleccionado de entre Ti, Fe, Co, Zr, Cr, Nb, Ta, W, Mo, tierras raras y U.

20

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:

- colocar el material en un recipiente con capacidad de evacuación de fluidos, e inerte a la radiación MW,
- 25 - introducir el recipiente a través de un orificio situado en una pared de la cavidad aplicadora en una zona de campo eléctrico uniforme y lo más intenso posible para un calentamiento uniforme y eficiente
- identificar la "temperatura de disparo" para ese material,
- 30 - aplicar radiación microondas hasta la reducción del material, y

- realizar mientras se aplica la radiación un ajuste continuo de la potencia aplicada para la irradiación, y
- separar los productos fluidos de oxidación generados, del material reducido y tal que el procedimiento se lleva a cabo sin agentes químicos reductores.

5

14. Equipamiento para llevar a cabo el procedimiento definido en una de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

- al menos una fuente de radiación microondas (1),
- una cavidad aplicadora de microondas (2),
- 10 - un recipiente (3) en el que se deposita el material (4), que se va a reducir.

15. Equipamiento según la reivindicación anterior que comprende, además:

- al menos un sensor de temperatura (5) para medir la temperatura del material durante la aplicación de microondas (6)
- al menos un medio para la evacuación de los fluidos originados durante el
- 15 procedimiento de reducción (7)

16. Equipamiento según la reivindicación 14 o 15, en el que la fuente de radiación microondas (1) para irradiación está basada en un magnetrón o un generador de microondas basado en un amplificador de estado sólido.

17. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 en el que la

20 fuente de radiación microondas (1) tiene medios para operar a frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz.

18. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 que comprende un aislador de potencia (9) para proteger la fuente de radiación microondas (1).

19. Equipamiento según cualquiera una de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la

25 cavidad aplicadora (2) es un resonador de microondas.

20. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en que el resonador de microondas tiene forma cilíndrica, prismática poliédrica o esférica.

21. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en el que la radiación microondas (6) se introduce en la cavidad aplicadora (2) a través de una guía de ondas, o a través de un acoplo (10) basado en una sonda eléctrica o una sonda magnética.
- 5 22. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, que comprende un orificio de acceso (13) en la pared lateral que permite medir la temperatura de la superficie del material situado en el interior.
23. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, que comprende una segunda fuente de radiación microondas para mediciones in-situ de conductividad y sin interferencias con la primera fuente de radiación (1).
- 10
24. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, en el que la cavidad aplicadora (2) tiene al menos un orificio (11) no radiante situado en la pared superior y un segundo orificio (11) no radiante situado en la pared inferior, que permiten el paso de sustancias.
- 15 25. Equipamiento según la reivindicación 214, en el que los orificios no radiantes situados en la pared superior e inferior (11) permiten la introducción y evacuación de gases.
26. Equipamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 25, que comprende, además medios de evacuación de fluidos originados durante el procedimiento de reducción.
- 20
27. Un material reducido obtenido por el procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 13.
28. Uso del procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 13, o del material reducido definido en la reivindicación 27, en procesos industriales, agrícolas o medicinales.
- 25
29. Uso según la reivindicación 28 en el que el material reducido se utiliza como absorbente selectivo para tratar una corriente gaseosa.

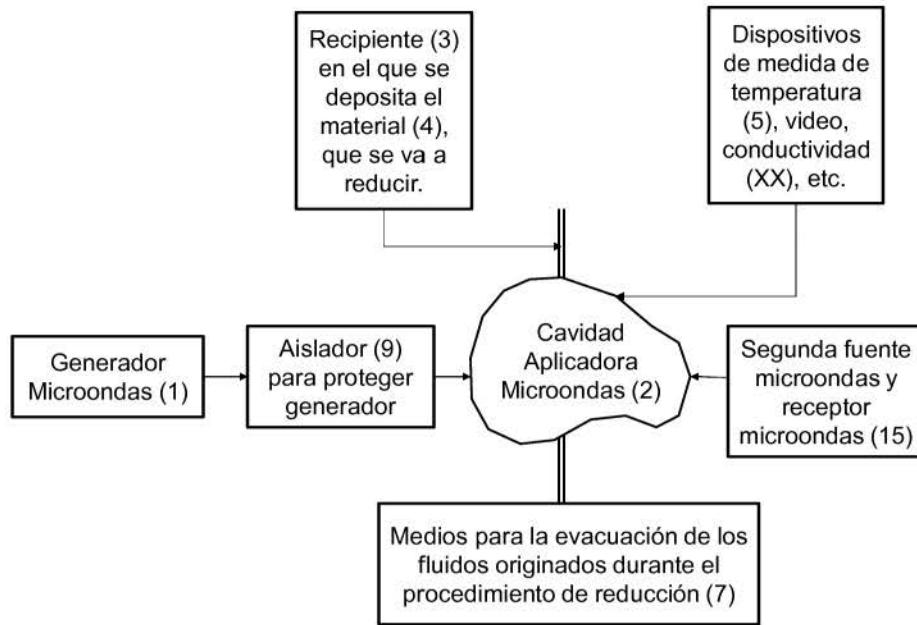


Figura 1

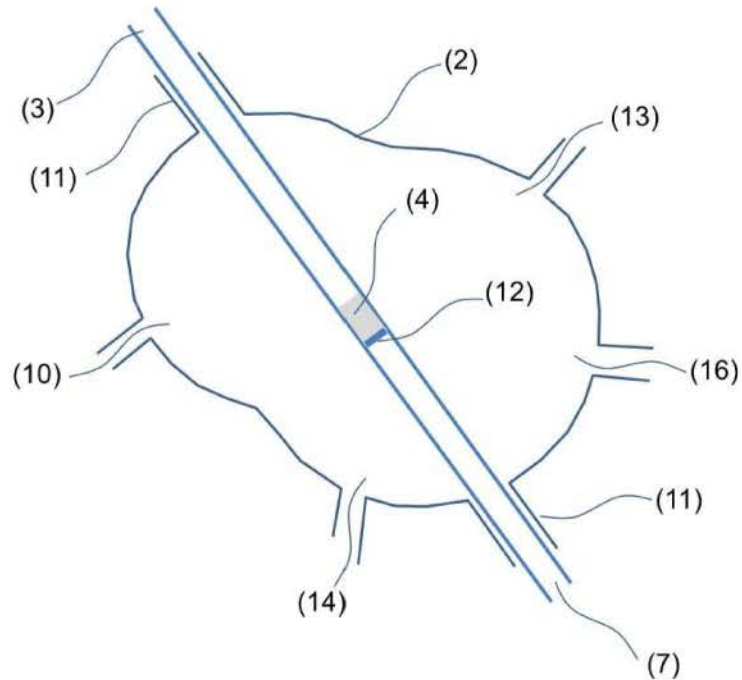


Figura 2

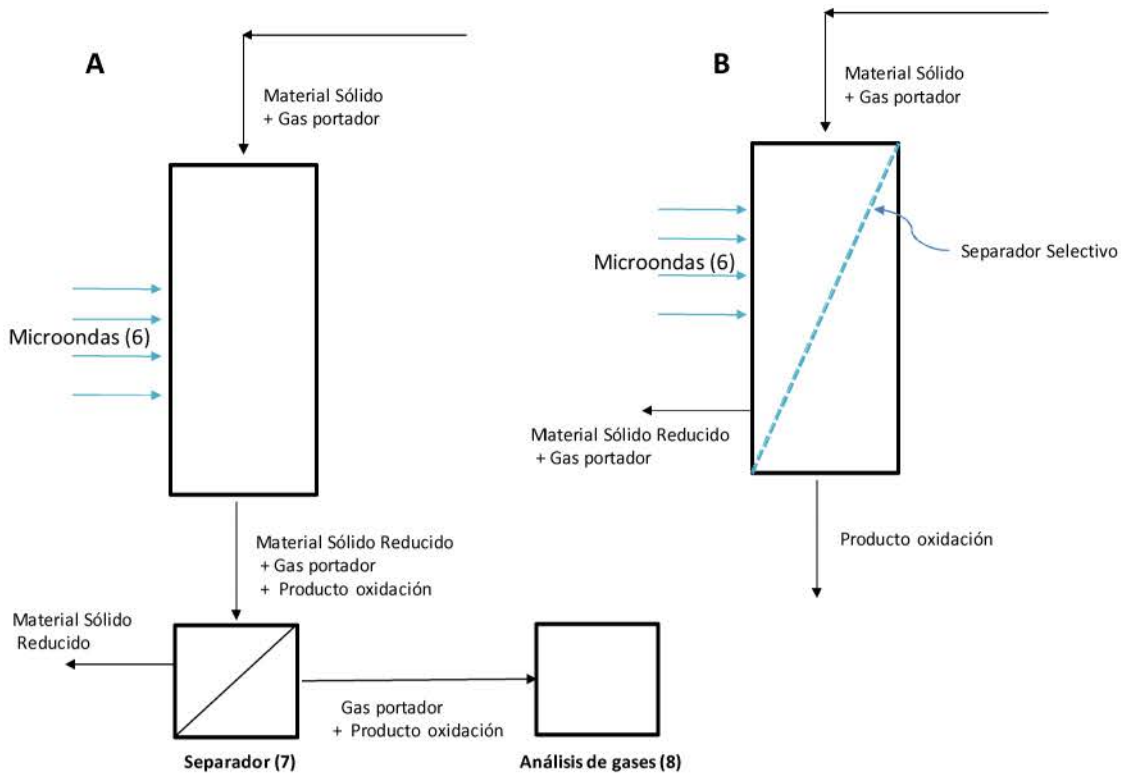


Figura 3

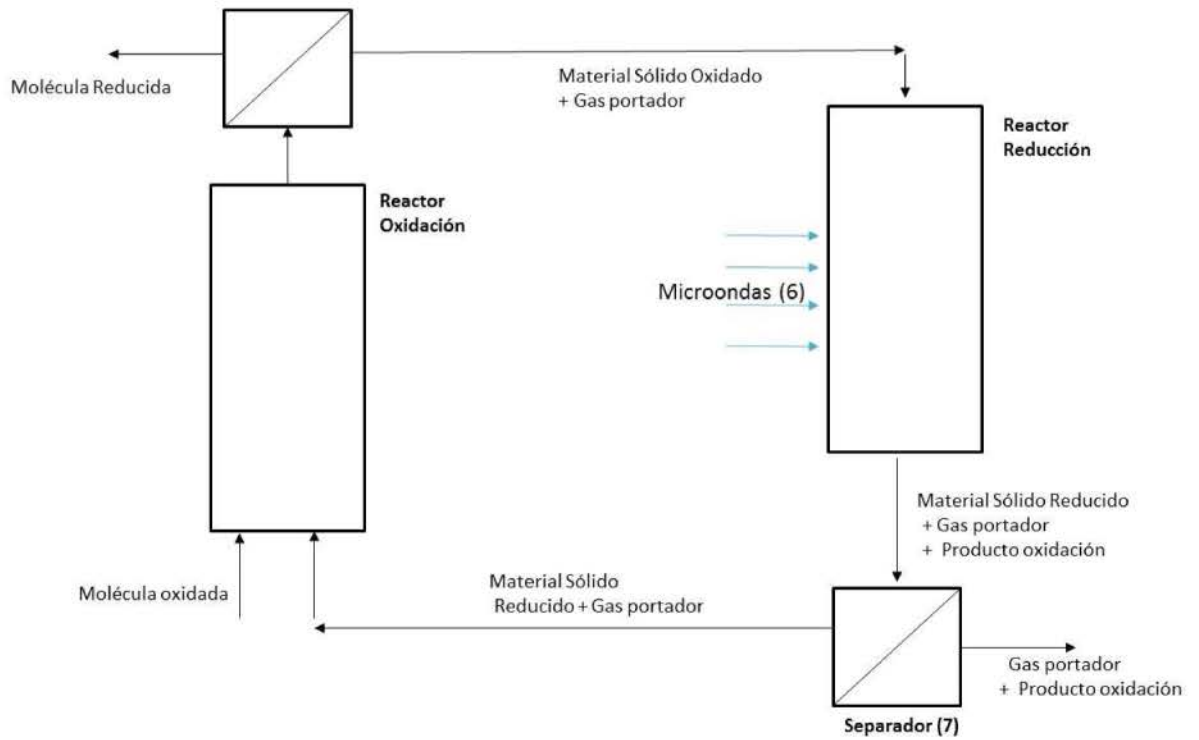


Figura 4

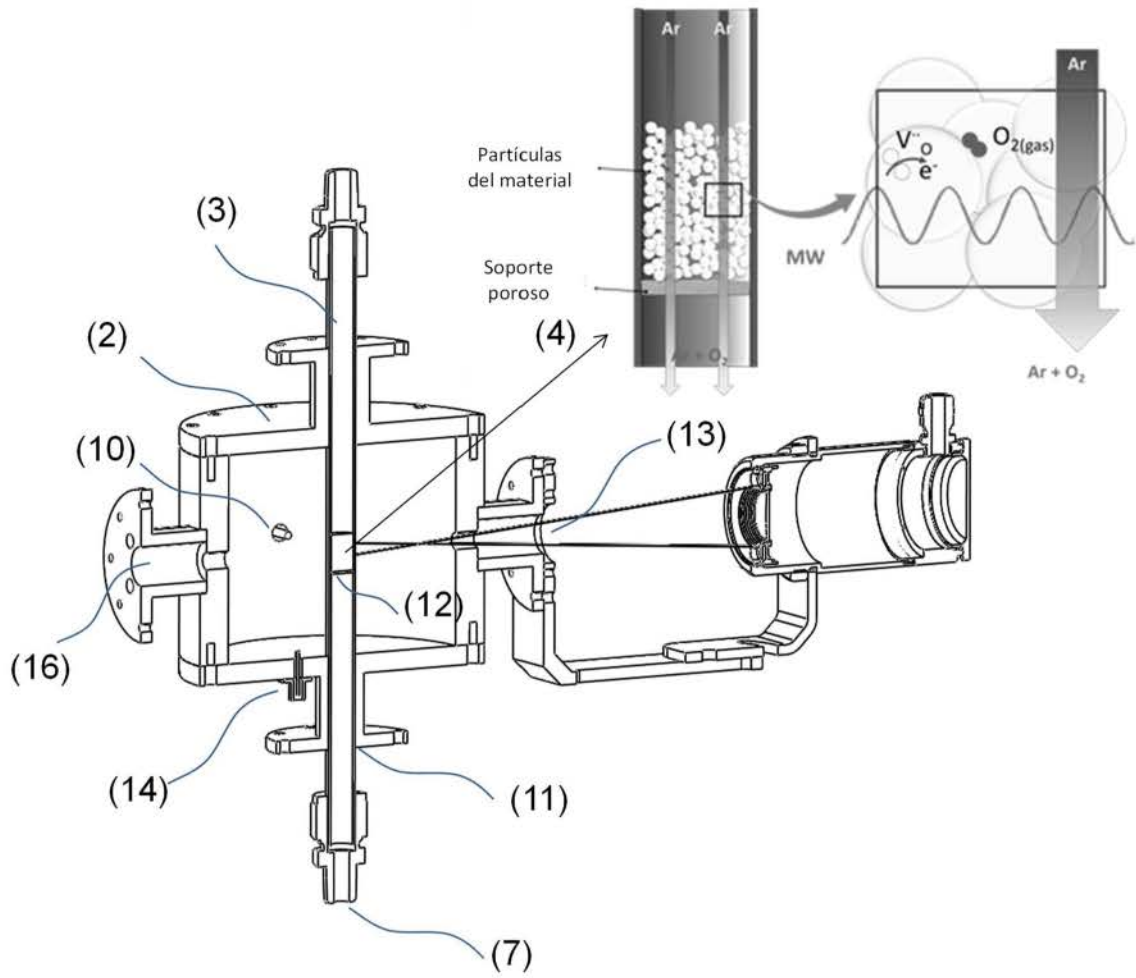


Figura 5

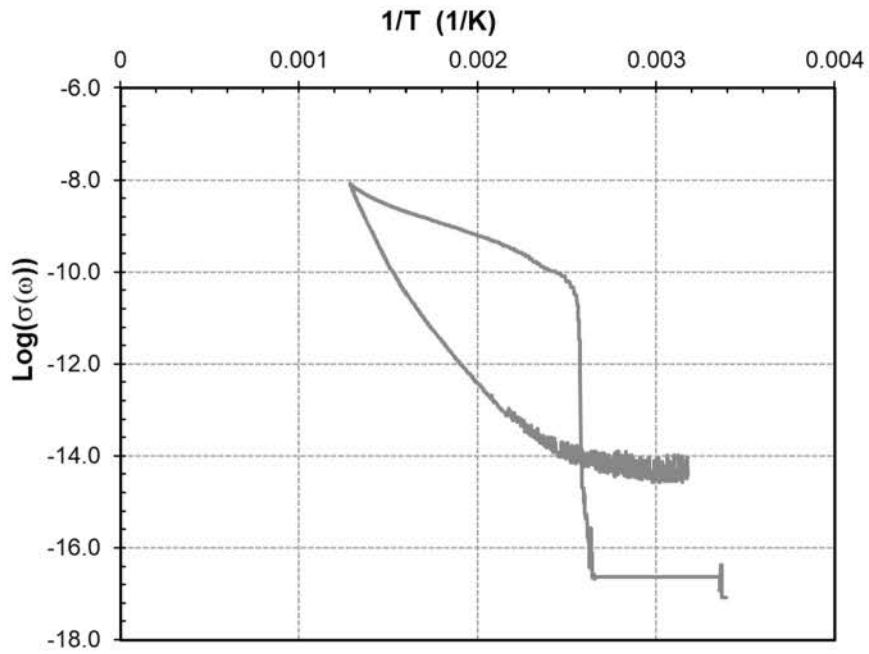


Figura 6

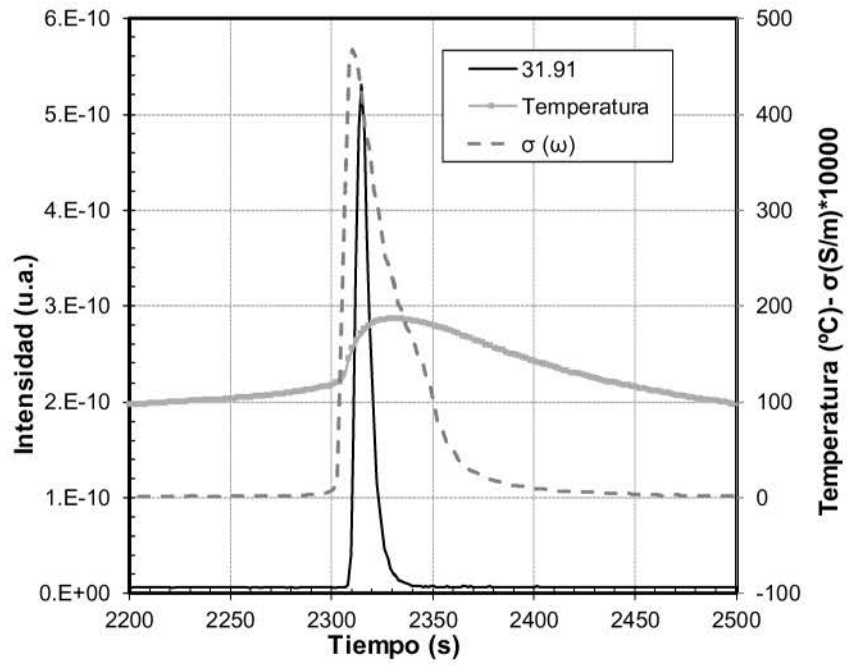


Figura 7

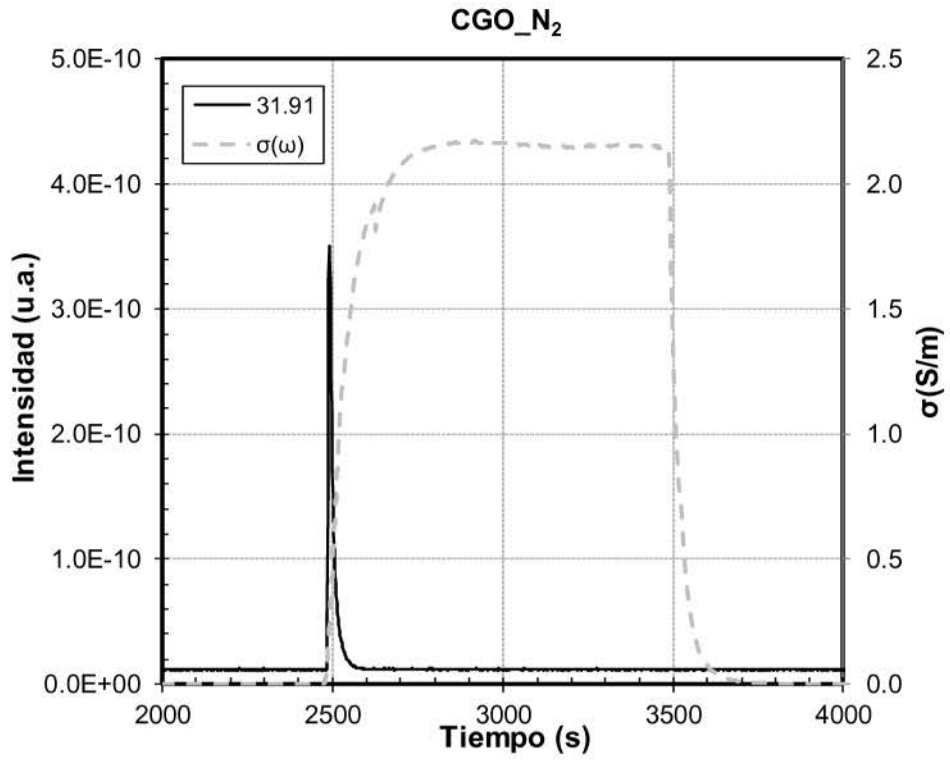


Figura 8

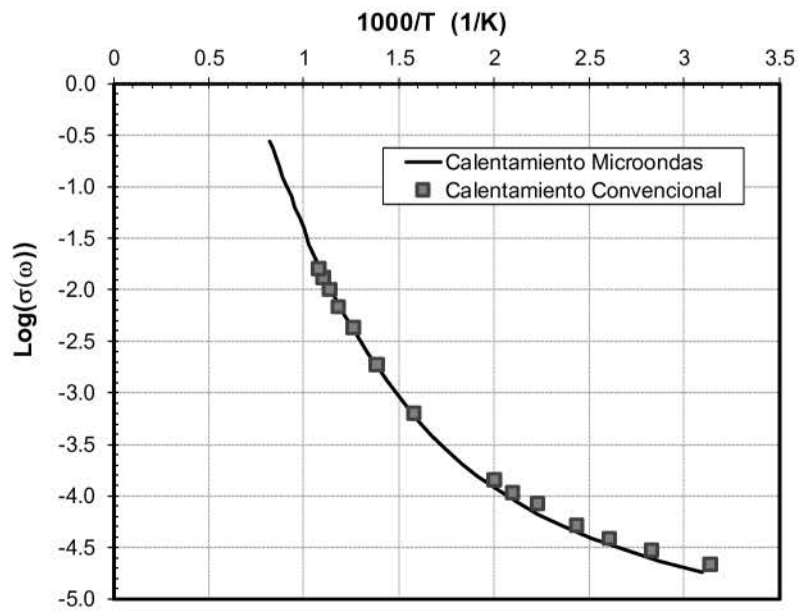


Figura 9

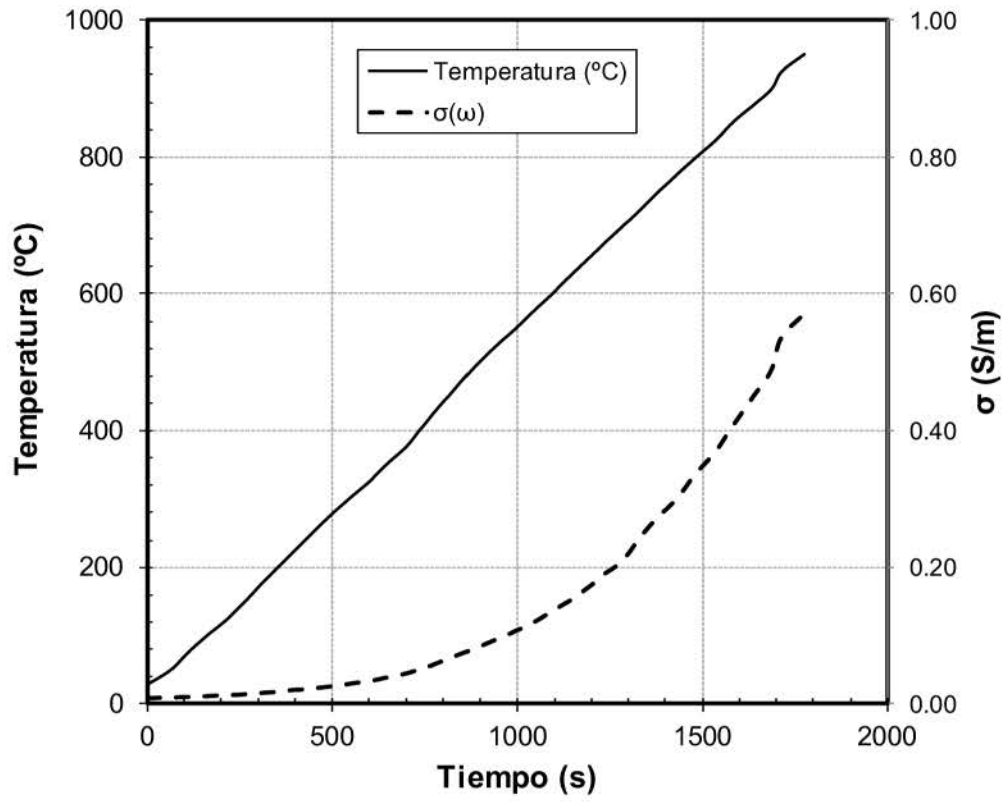


Figura 10

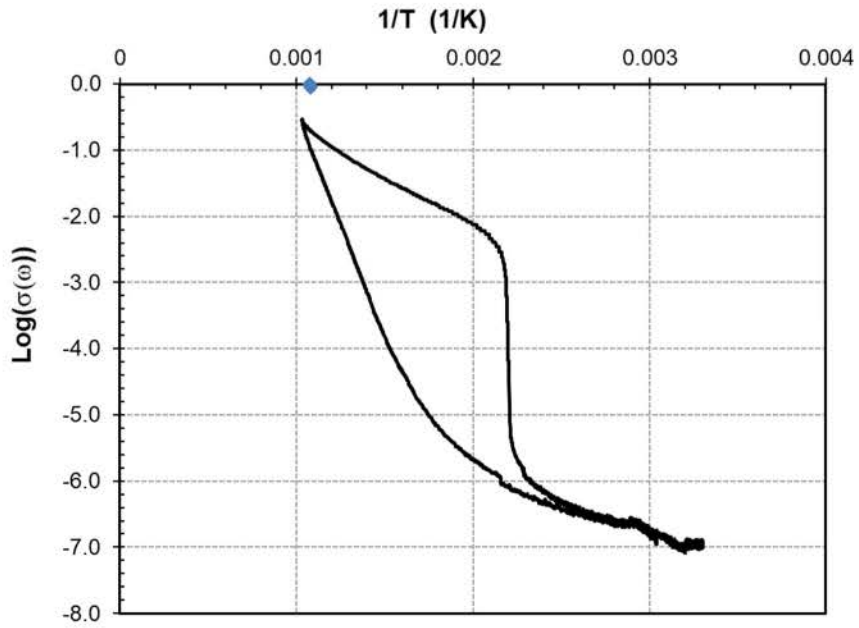


Figura 11

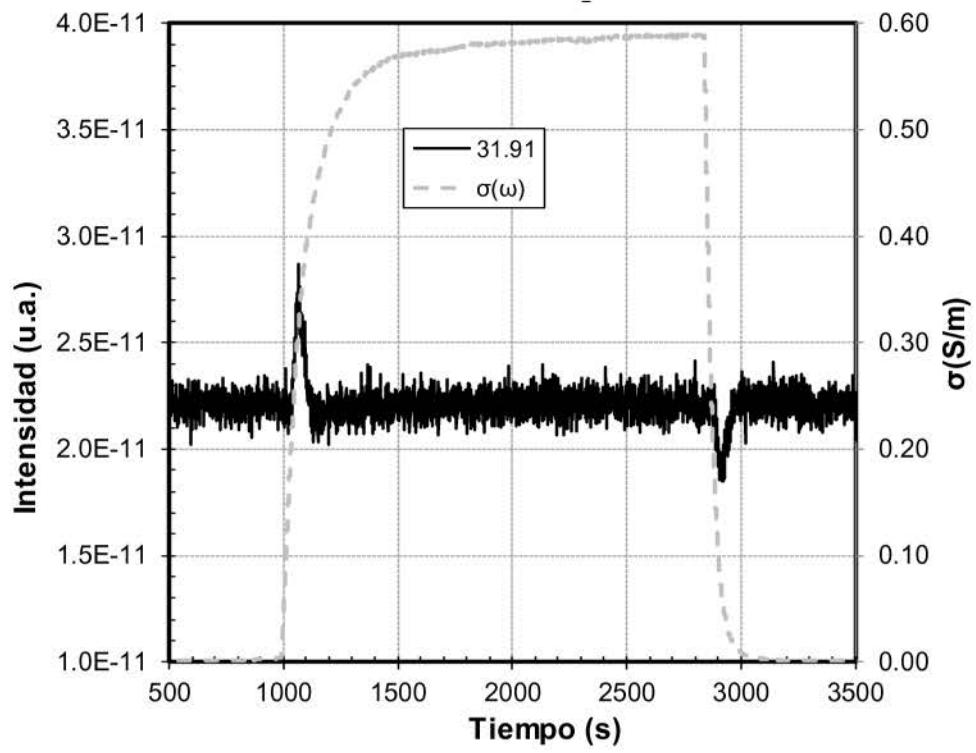


Figura 12

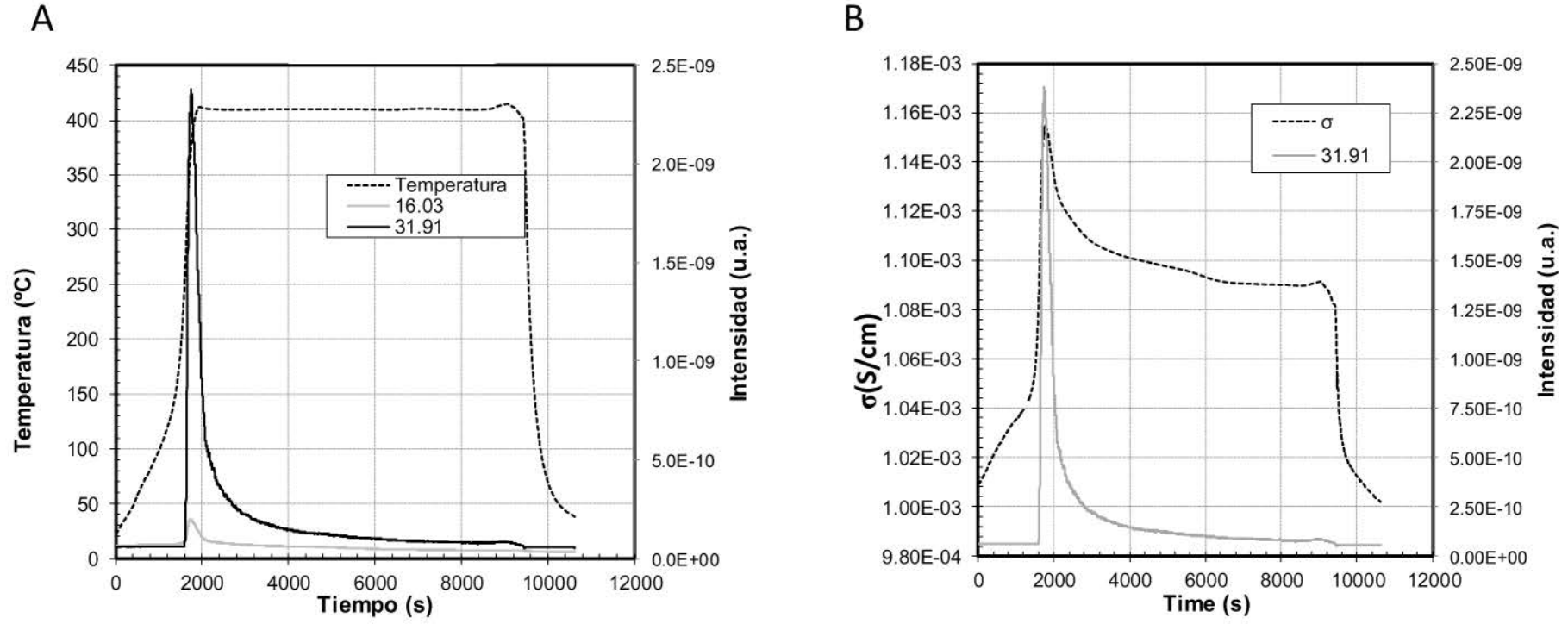


Figura 13

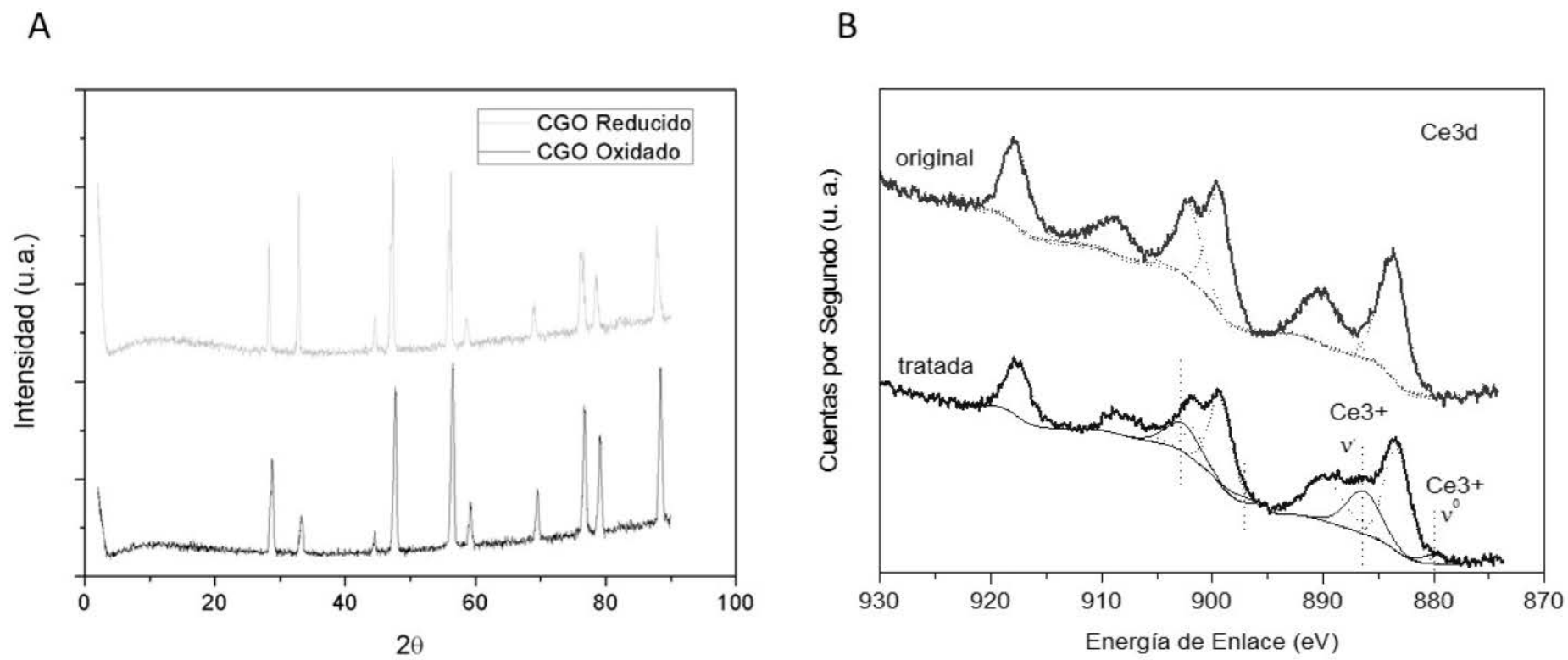


Figura 14

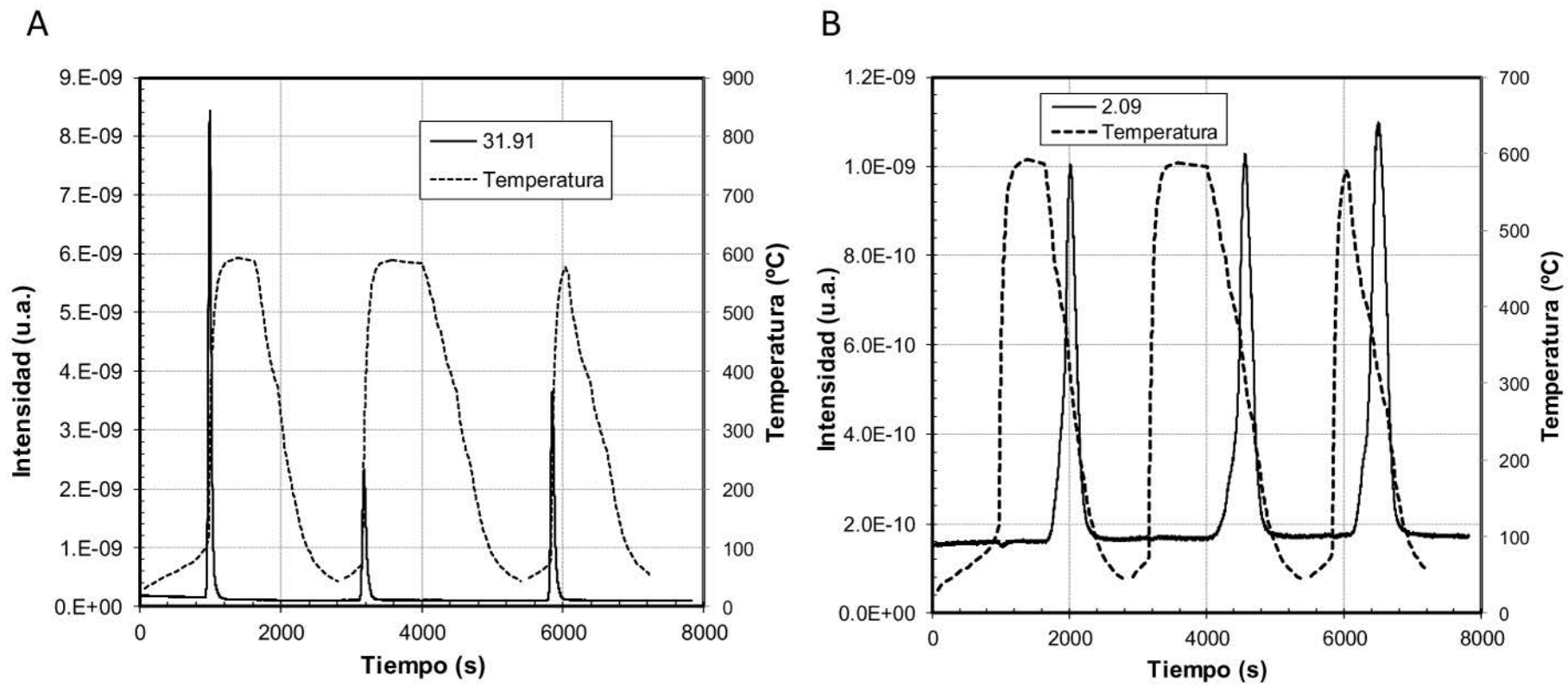
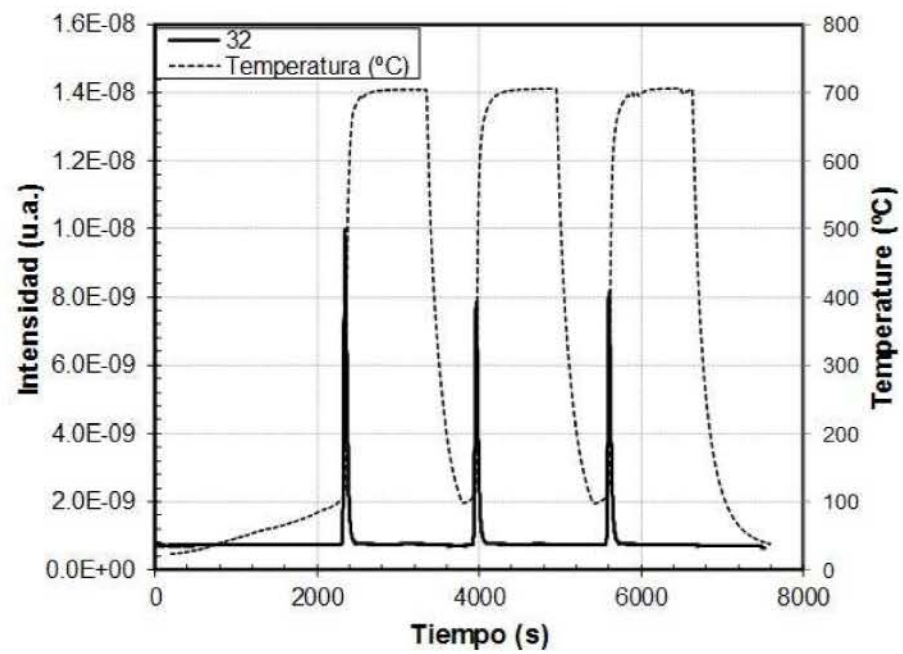


Figura 15

A



B

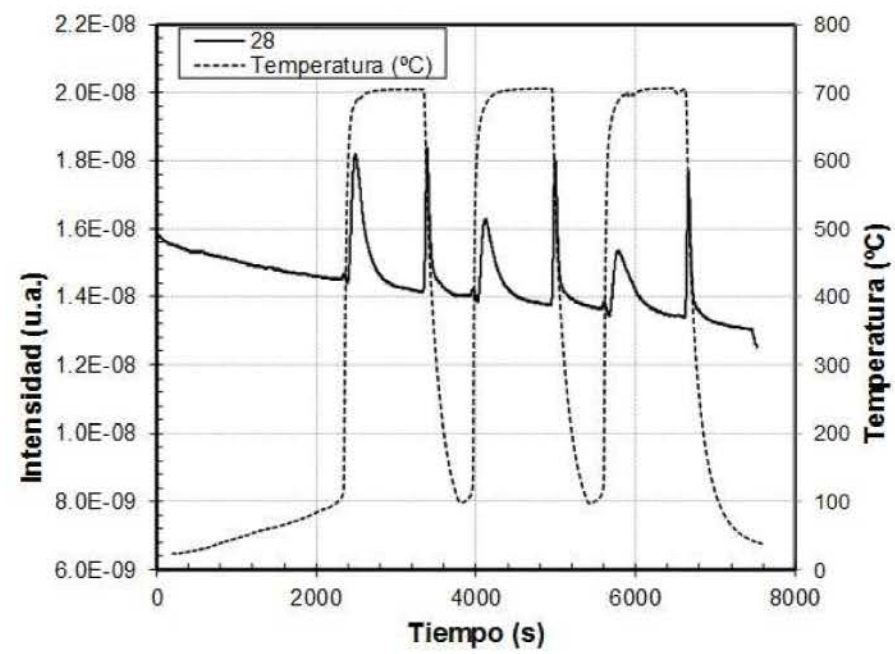


Figura 16

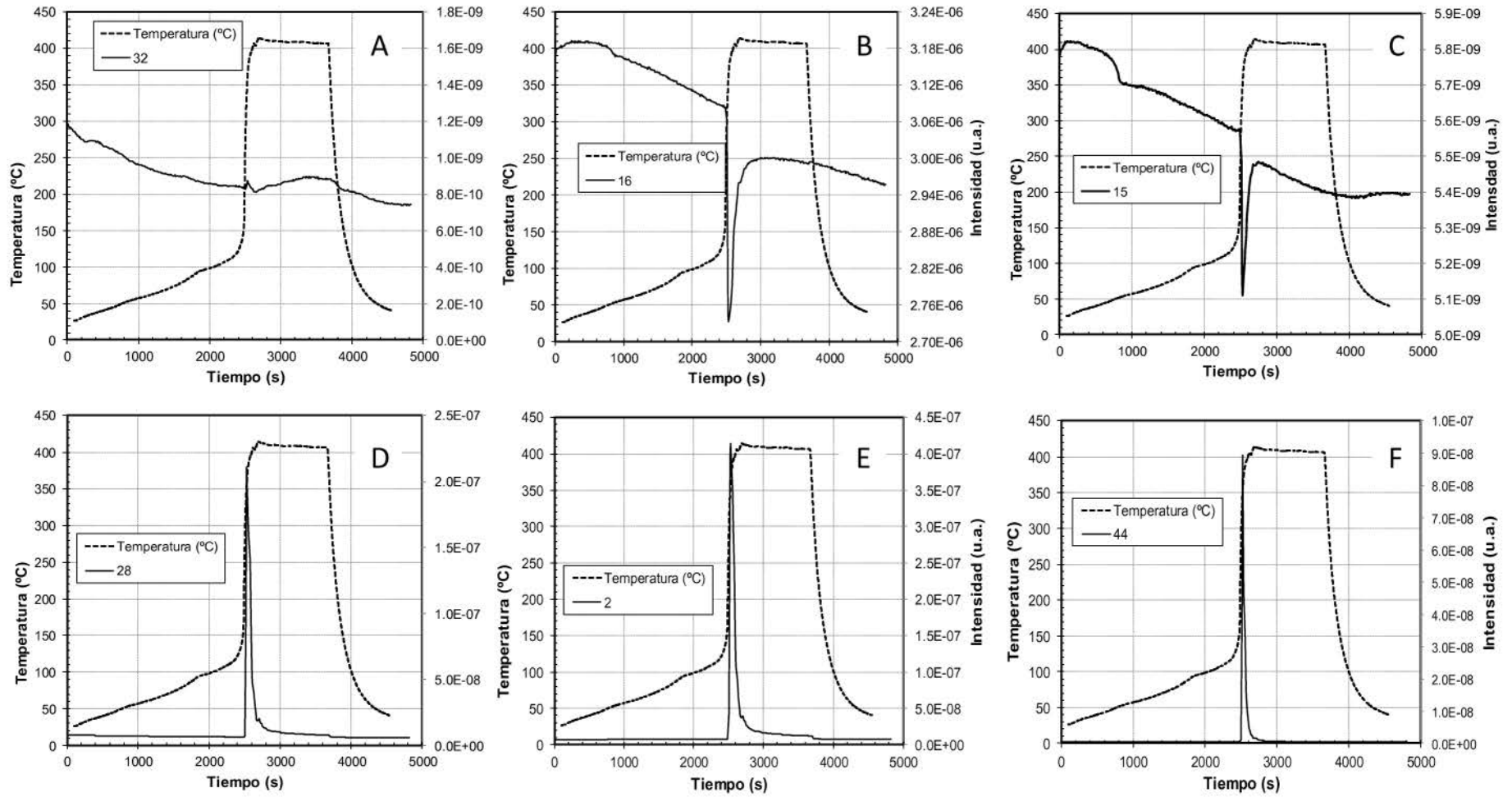


Figura 17



- ②¹ N.º solicitud: 201930189
②² Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2019
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **B01J19/12** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y A	US 5507927 A (EMERY) 16/04/1996, todo el documento.	1-11, 27-29 12 14-26
A	VARIOS AUTORES. Electrical resistivity and conductivity. Wikipedia, 02/02/2019 [en línea][Recuperado el 12/09/2019]. Recuperado de Internet <URL: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electrical_resistivity_and_conductivity&oldid=881418494 >	1
A	VARIOS AUTORES. Oxide. Wikipedia, 26/02/2019 [en línea][Recuperado el 16-09-2019]. Recuperado de Internet <URL: ">https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxide&oldid=885105162#>	6
Y	WANG, X. et al. Thermodynamics and kinetics of carbothermal reduction of zinc ferrite by microwave heating. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), Diciembre 2013, Vol. 23, N.º 12, Páginas 3808 - 3815, ISSN 1003-6326 (print), <DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62933-7>	12
X	CN 109022760 A (UNIV NORTHEASTERN) 18/12/2018, Párrafos [6 - 42]; figura 1. &resumen de la base de datos EPODOC en EPOQUEnet.	14-26
A	US 2004100280 A1 (JU et al.) 27/05/2004, Resumen.	10, 23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
19.09.2019

Examinador
A. Figuera González

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, Internet