



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS
"FRANCISCO GARCÍA SALINAS"
UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO USANDO
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN EL
REACTOR PHOTO-CREC-WATER II Y
CATALIZADORES DE PD/TIO₂.
EFECTO DE LA CARGA DE PALADIO, TIPO
DE SAL PRECURSORA Y EL PH DE LA
SUSPENSIÓN Y CÁLCULOS DEL
TRANSPORTE DE HIDRÓGENO EN LAS
FASES LÍQUIDA Y GAS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ABRAHAM CARRILLO CAMPOS

DIRECTORES DE TESIS:
ASESOR: DR. BENITO SERRANO ROSALES
CO ASESOR: DR. OSCAR JOAQUÍN SOLÍS MARCIAL



05 DE JULIO DE 2018

Dedicatorias

A Dios por darme la oportunidad de vivir, por derramar sus bendiciones sobre mí, guiarme por el buen camino y llenarme de su fuerza y paciencia para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban desde el principio de mi vida

A mi familia, lo primero y último en la vida, mi motor y fuerza para seguir adelante. Mis hermanos y mejores amigos: Jovanna y Daniel, compadres: Perla y Oscar, Adán, Dalia, Saúl, Moisés, Monserrath, Pablo y David. Por haberme dado toda la ayuda posible se los agradezco. Son los mejores hermanos que pudiera tener.

A mi madre, Olga Campos Martínez, por su amor incondicional, por su perseverancia que jamás tendré y, sobre todo, por todo el esfuerzo y sacrificio, su comprensión, su apoyo y la confianza en cada momento de mi vida.

A mi padre, Espiridión Carrillo Arredondo, por todo su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años, por los ejemplos de constancia y perseverancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por creer en mí y siempre buscar lo mejor para mí. Por ser el mejor papá.

A mis 5 sobrinos Andreita, Oscarín, Danielito, mi ahijado Benjamín, la nueva angelita en la casa Sofí y el nuevo bebé que viene en camino, llegaron como angelitos a iluminar y alegrar mucho más nuestras vidas.

A V. Zhanelí Zuñiga R. C por todo su gran apoyo incondicional en cada momento, por siempre animarme y brindarme todo su cariño. Te adoro.

Gracias por todo familia, los amo con todo mi corazón...

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas” por poner la educación al alcance de todos y sin la cual yo ahora me encontraría en un camino alejado del conocimiento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que financio estos estudios de maestría, de igual forma al gobierno canadiense que mediante el programa ELAP pude realizar una estancia de investigación en la Université Laval, Quebec, Quebec.

Quiero agradecer a la Universidad Laval por permitirme realizar una estancia de investigación y al grupo ELAP por la beca asignada.

En especial al Dr. Benito Serrano Rosales, mi asesor de tesis por toda su paciencia y su valioso tiempo, asesoramiento y conocimientos que me sirvieron de gran ayuda durante la realización de este trabajo de investigación. Por estar siempre disponible para ayudar de la mejor manera aun así con las miles de cosas que tiene que hacer. Gracias por todo su apoyo.

Al Dr. Serge Kaliaguine por darme una gran oportunidad, una oportunidad que cambio mi vida completamente para siempre, gracias por su amabilidad, paciencia y por toda su ayuda.

Al Dr. Joaquín, mi co-asesor de tesis por su apoyo incondicional, por sus buenos consejos, ayuda y tiempo invertido para que este proyecto funcionara.

Al Dr. Alfonso Talavera, por todas sus aportaciones a este trabajo que hicieron posible esta tesis. Por sus consejos y ánimos para continuar y no decaer.

A todos aquellos profesores que además de infundirme conocimientos, crearon en mí una actitud positiva hacia la vida y hacia el desarrollo profesional.

A mis compañeros de laboratorio, por todos los buenos y malos momentos pero sobre todo por hacer mis días en el laboratorio más felices e inolvidables.

ÍNDICE

Resumen	i
Lista de Figuras.....	ii
Lista de Tablas	iv
CAPÍTULO I. Introducción	1
CAPÍTULO II. Objetivos e Hipótesis	9
2.1 Objetivo general	10
2.2 Objetivos Específicos.....	10
2.3 Hipótesis.....	11
CAPÍTULO III. Revisión Bibliográfica	12
3.1 Producción mediante fotocatalisis	13
3.1.1 Energía requerida.....	16
3.1.2 Semiconductores.....	19
3.1.3 Dióxido de titanio.....	21
3.2 Trabajos previos realizados por el grupo de investigación CREC Canadá-UAZ México....	25
CAPÍTULO IV. Procedimiento Experimental	27
4.1 Síntesis de materiales de TiO ₂ modificado con Pd.....	28
4.2 Realización de experimentos	28
4.2.1 Reactor Photo-CREC-Water II para producción de Hidrogeno	29
4.3 Caracterización de los fotocatalizadores	30
4.3.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	31
4.3.2 Absorción atómica.....	32
4.3.3 Difracción de rayos X (XRD)	33
4.4 Técnicas analíticas.....	34
CAPÍTULO V. Resultados y Discusión.....	36
5.1 Caracterización de los fotocatalizadores	37
5.1.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	37
5.1.2 Absorción atómica.....	39
5.1.3 Difracción de rayos X (XRD)	40

5.2 Prueba catalítica para producción de Hidrogeno e intermediarios.....	42
5.2.1 Comparación entre catalizadores TiO ₂ DP25 y TiO ₂ Sol-gel.....	42
5.2.2 Catalizadores de TiO ₂ sintetizados con la sal precursora de PdCl ₂ , estudiando la variación de la carga de Paladio	43
5.2.3 Catalizadores de TiO ₂ sintetizados con la sal precursora Pd ACAC, estudiando la variación de la carga de Paladio	52
5.2.4 Efecto del pH en los experimentos con el catalizador Pd 2%/TiO ₂ AC	61
5.3 Balance de los iones H ⁺ e influencia del pH en la producción de Hidrogeno	64
5.4 Predicción de la producción de Hidrogeno y su transporte en las fases líquido y gas	73
CAPÍTULO VI. Conclusiones.....	83
TRABAJO A FUTURO	87
APÉNDICE A	88
APÉNDICE B	92
Referencias	95
Trabajo realizado en la Université Laval, Quebec City Canadá	100

Resumen

A lo largo de la historia de la humanidad la energía ha sido una variable trascendental en su calidad de vida. Actualmente, la mayoría de la energía que consumimos proviene de combustibles fósiles, los cuales no se consideran como ideales debido a varias razones: primero, la combustión produce dióxido de carbono que es uno de los gases causantes del cambio climático; segundo, la cantidad de combustibles fósiles sobre la tierra es limitada y se terminaran algún día. El uso de fuentes alternas de energía ha ganado interés en la actualidad especialmente aquellas que ofrezcan energía libre de carbón. Entre las alternativas existentes surge el hidrógeno que más que una fuente de energía se emplea como un sistema de almacenamiento de energía solar.

Muchas investigaciones se han realizado para desarrollar nuevas tecnologías que permitan producir hidrógeno a partir de recursos renovables y disminuir la dependencia de los combustibles fósiles. Entre las técnicas desarrolladas surge la Fotocatálisis Heterogénea que involucra la activación de un fotocatalizador, que permite la producción de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que dan lugar a una serie de reacciones de reducción y oxidación de un compuesto, generando el hidrógeno de la reducción de los iones hidrógeno con el catalizador.

En esta presente investigación se muestra la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea a partir agua con catalizadores de TiO_2 dopados con diferentes cargas de Paladio usando las sales precursoras Acetil Acetonato de Paladio (ACAC) y Cloruro de Paladio (PdCl_2). Dichos catalizadores se caracterizaron con Uv-Vis, XRD y A.A. Los experimentos se realizaron en el reactor Photo CREC Water II modificado. Los resultados indican que la producción de hidrógeno e intermediarios CO , CO_2 y CH_4 son significativamente afectados por la presencia del Pd y por la sal precursora para preparar el catalizador.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Ilustración de las aplicaciones de la fotocatalisis en la división del agua para producir hidrógeno y en la descomposición de contaminantes orgánicos	13
Figura 3.2 Procesos en fotocatalisis de semiconductores (A: aceptador de electrones, D: donador de electrones)	14
Figura 3.3 Diagrama de potencial de energía para la disociación de agua empelando un material semiconductor	17
Figura 3.4 Esquema de reacción de producción de hidrógeno con presencia de un agente de sacrificio	18
Figura 3.5 Esquema de las características electrónicas del material	19
Figura 3.6 Brecha de energía prohibida para diferentes semiconductores y su posición con respecto a los potenciales (NHE) para la oxidación/reducción del agua	21
Figura 3.7 Estructura de bandas de anatasa y rutilo	22
Figura 4.1 Diagrama del reactor Photo-CREC Water II modificado para producción de H ₂ ..	29
Figura 4.2 Equipo Agilent Cary 5000 para realizar espectroscopia de reflectancia difusa	31
Figura 4.3 Espectrofotómetro Spectr AA Varian 220 FS para determinar la cantidad de Paladio	32
Figura 4.4 Difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker	33
Figura 5.1 Espectros de UV-Vis en función de la energía asociada con la longitud de onda, para los catalizadores sintetizados de Pd X%/TiO ₂ con la sal de ACAC	36
Figura 5.2 Espectros de UV-Vis en función de la energía asociada con la longitud de onda, para los catalizadores sintetizados de Pd X%/TiO ₂ con la sal de PdCl ₂	37
Figura 5.3 Difractograma de rayos X para: a) TiO ₂ , sol gel; b) TiO ₂ dopado con 1% en peso de Pd con sal de ACAC Pd, c) TiO ₂ dopado con 2% en peso de Pd con sal de ACAC Pd, d) TiO ₂ dopado con 1% en peso de Pd con sal de PdCl ₂	40
Figura 5.4 Producción acumulada de hidrógeno con catalizador de TiO ₂ : (●) TiO ₂ DP25 y (●) por sol-gel sin Paladio	42
Figura 5.5 Perfil de concentración de hidrogeno con el catalizador Pd 1%/TiO ₂ Cl	43
Figura 5.6 Perfiles de concentración de CO, CO ₂ y CH ₄ con el catalizador Pd 1%/TiO ₂ Cl....	44
Figura 5.7 Producción de hidrógeno con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl ₂ con diferentes cargas de paladio	45
Figura 5.8 Perfiles de concentración de CO ₂ con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl ₂ con diferentes cargas de paladio	46

Figura 5.9 Perfiles de concentración de CO con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl ₂ a diferente carga de metal	47
Figura 5.10 Perfiles de concentración de CH ₄ con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl ₂ con diferente carga metálica	48
Figura 5.11 Perfil de concentración de hidrogeno con el catalizador Pd 2%/TiO ₂ AC	51
Figura 5.12 Perfiles de concentración de CO, CO ₂ y CH ₄ con el catalizador Pd 2%/TiO ₂ AC	52
Figura 5.13 Perfil de concentración de hidrógeno con el catalizador Pd 0.25%/TiO ₂ AC.....	53
Figura 5.14 Perfiles de concentración de CO, CO ₂ y CH ₄ con el catalizador Pd 0.25%/TiO ₂ AC	53
Figura 5.15 Producción de hidrógeno con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC	54
Figura 5.16 Perfiles de CO con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC	55
Figura 5.17 Perfiles de CO ₂ con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC	56
Figura 5.18 Perfiles de CH ₄ con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC	57
Figura 5.19 Perfiles de concentración de hidrogeno de los experimentos con Pd 2%/TiO ₂ AC y usando los valores de pH de 3, 4, 5.5 y 7.....	60
Figura 5.20 Perfiles de concentración de CO para los diferentes valores de pH	61
Figura 5.21 Perfiles de concentración de CH ₄ para los diferentes valores de pH.....	62
Figura 5.22 Representación idealizada (o “modelo”) de la difusión cerca de la superficie de una partícula catalítica	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Sinopsis de las tecnologías de producción de hidrógeno y su efectividad	7
Tabla 4.1 Características del reactor Photo-CREC Water II	30
Tabla 5.1 Bandas de energía prohibida para los materiales sintetizados	37
Tabla 5.2 Resultados de absorción atómica para los distintos catalizadores.....	39
Tabla 5.3 Concentración de los compuestos H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄ y la relación H ₂ /CO obtenidas con los diferentes catalizadores de paladio con la sal precursora de PdCl ₂	49
Tabla 5.4 Concentración de los compuestos H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄ y la relación H ₂ /CO obtenidas con los diferentes catalizadores de paladio con la sal precursora de ACAC	58
Tabla 5.5 RHI para los diversos catalizadores	59

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Actualmente, la energía requerida por la humanidad ha sido suministrada por los hidrocarburos fósiles (petróleo), pero estos se agotarán en las siguientes décadas o siglos ^[1]. Ciertamente países reportan predicciones acerca del agotamiento de sus reservas. De cualquier forma, es imperativo buscar fuentes alternativas para obtener la energía tales como eólica, geotérmica, solar, nuclear, biomasa, hidrógeno, etc., las cuales han sido estudiadas, aquí se presentan sus ventajas y desventajas:

La energía solar se puede coleccionar usando paneles solares. La irradiación total de la energía solar sobre la tierra es aproximadamente 120000 terawatts por año ^[2,3] y, teóricamente, con la cantidad de energía solar que llega a la tierra en una hora, se podrían suplir las necesidades energéticas mundiales de todo un año ^[4]. A pesar de ello, es intermitente por el día y la noche y no tiene un valor constante en todo el globo terráqueo, además de que es difícil de acumular para su uso diferido.

La energía eólica, es quizás una de las energías renovables más utilizadas en el mundo. Siendo la forma de energía renovable que se obtiene al explotar la fuerza del viento. En concreto es la capacidad de un sistema para transformar la fuerza que tiene el viento en electricidad. Esta energía se explota a través de un equipo llamado aerogenerador, compuesto en síntesis por una turbina eólica situada en la parte superior de una torre y un generador eléctrico, cuyo principio de funcionamiento es el mismo que el de los antiguos molinos de viento. Se puede aprovechar usando turbinas eólicas que reciben la energía mecánica de los vientos y la convierten en energía eléctrica (una corriente de aire de 60 Km/hr produce hasta 2 KJ). Sin embargo, los vientos con las condiciones a cuales se obtiene la energía eólica aceptable, varía dependiendo de: los diferentes puntos geográficos, horas del día, estaciones del año, etc., y esto la hace como una fuente alternativa eventual ^[5].

Sus ventajas son:

- Que es una fuente inagotable
- Ocupa poco espacio

- No contamina
- Bajo costo

Sus desventajas:

- El viento no está garantizado
- Impacto en el paisaje
- Afectan a las aves

La energía nuclear, es la energía contenida en el núcleo de un átomo. Los átomos son las partículas más pequeñas en que se puede dividir un elemento químico manteniendo sus propiedades. En el núcleo de cada átomo hay dos tipos de partículas (neutrones y protones) que se mantienen unidas. La energía que los mantiene unidos es la energía nuclear.

Se puede utilizar para producir electricidad. Pero primero la energía debe ser liberada. Esta energía se puede obtener de dos formas: fusión nuclear y fisión nuclear. En la fusión nuclear, la energía se libera cuando los núcleos de los átomos se combinan o se fusionan entre sí para formar un núcleo más grande. Así es como el sol produce energía. En la fisión nuclear, los núcleos se separan para formar núcleos más pequeños, liberando energía. Las centrales nucleares utilizan la fisión nuclear para producir electricidad.

Cuando se produce una de estas dos reacciones nucleares los átomos experimentan una ligera pérdida de masa. Esta masa que se pierde se convierte en una gran cantidad de energía calorífica y de radiación ^[6]. Su producción es muy limpia, no contamina, debido a que una pequeña cantidad de masa puede proporcionar mucha energía, por ejemplo 1 Kg de uranio es equivalente a la energía que proporcionaría 200 toneladas. Las centrales nucleares también son responsables de emisiones contaminantes indirectas derivadas de su propia construcción, de la construcción, de la fabricación del combustible y de la gestión posterior de los residuos radiactivos, que suelen ser arrojados a ríos, a veces incluso sin ningún control. También es peligrosa cuando no se controla, como ha ocurrido

en el famoso accidente de Chernobil, el de Fukushima, y también en los diversos accidentes que han ocurrido en las centrales atómicas españolas.

El hidrógeno es un medio ideal de almacenamiento de energía debido a que es el elemento más abundante del universo y tiene un alto rendimiento energético ($122 \frac{KJ}{g}$) comparado con la gasolina ($40 \frac{KJ}{g}$), es amigable con el medio ambiente debido a que no produce gases de efecto invernadero. El hidrógeno puede ser almacenado en forma gaseosa, líquida o como hidruros de metal y logra ser distribuido a grandes distancias a través de tubos o tanques [7]. El hidrógeno no se encuentra de forma elemental en la naturaleza, debe extraerse de los compuestos que lo contienen en su estructura, por tal motivo se dice que es una fuente de energía secundaria [8].

La producción anual de hidrógeno es ahora de aproximadamente 55 millones de toneladas, con un consumo que aumenta aproximadamente un 6% p.a. El hidrógeno se puede producir de muchas formas a partir de un amplio espectro de materias primas iniciales. El hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles; aproximadamente el 96% del hidrógeno se produce por reformado con vapor de gas natural [9,10]. Quizás el 4% de hidrógeno se produce por la electrólisis del agua.

Actualmente, existen diferentes fuentes y rutas para obtener hidrogeno, de los cuales algunos son parte de los siguientes métodos:

Reformado de hidrocarburos. La mayor producción de hidrógeno se realiza mediante el reformado de vapor de agua a partir de hidrocarburos, especialmente metano [11]. Esta técnica consiste en hacer reaccionar gas natural y vapor de agua a altas temperaturas y baja presión para producir H₂ y CO (reacción 1.1).



Posteriormente, el monóxido de carbono (CO) resultante se hace reaccionar nuevamente con agua para producir más H₂ y, finalmente, CO₂ (reacción 1.2)



Aunque ésta técnica es de bajo costo, sigue teniendo dos inconvenientes. Por una parte, se produce el contaminante CO₂ y, por otra parte sigue siendo una tecnología que depende de los combustibles fósiles que algún día se van a agotar.

Métodos electroquímicos, el hidrógeno es producido mediante una reacción electroquímica, por medio de una transformación química que involucra transferencia de electrones a través de una interface, en una celda electrolítica (electrolizador) representado por la reacción 1.3.



Los iones hidrógeno son neutralizados en el electrodo y hay una evolución del hidrógeno en la superficie del cátodo, formándose el hidrógeno en forma de gas [12].

Los aspectos termodinámicos y cinéticos juegan un papel muy importante en este proceso, ya que dependen fuertemente de la composición de los materiales de los electrodos, y éstos a su vez influyen en la economía del electrolizador.

Como todo el mundo sabe que una molécula de agua está formada por dos elementos: dos iones positivos de hidrógeno y uno de oxígeno de iones negativos. La molécula de agua se mantiene unida por la atracción electromagnética entre estos iones. Cuando la electricidad se introduce al agua a través de dos electrodos, un cátodo (negativo) y un ánodo (positivo), estos iones son atraídos por el opuesto electrodo cargado. Por lo tanto los iones de oxígenos cargados positivamente se recolectará en el ánodo y el hidrógeno cargado negativamente se recolectará en el cátodo.

Cuando estos iones entran en contacto con sus respectivos electrodos o bien ganan o pierden electrones en función de su carga iónica. Al hacerlo, estos iones equilibran sus cargas, y se vuelven reales, eléctricamente equilibrado, auténticos átomos. Este sistema tiene una eficiencia entre 50% a 70%, debido a que algo de energía eléctrica se convierte en calor durante el proceso.

Biomasa se basa en el uso de la materia prima de origen vegetal, constituye una alternativa particularmente atractiva, sobre todo si se trata de un residuo vegetal. De hecho, la aportación de la biomasa representa aproximadamente el 14% del consumo energético mundial. Las formas de aprovechamiento energético de la biomasa son diversas dependiendo de su naturaleza. Así, es posible obtener etanol, cada vez más utilizado como combustible de automoción, a partir de la fermentación de los diferentes residuos de celulosa.

Otra alternativa de aprovechamiento energético de la biomasa es la gasificación, que permite obtener gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) mediante calefacción controlada del residuo a temperaturas de $800 - 1000^\circ\text{C}$ en atmósfera de O_2 o vapor de H_2O . El gas de síntesis obtenido puede utilizarse como combustible directo, como fuente de H_2 o como materia prima química para preparar gasolinas o diésel mediante el proceso Fischer-Tropsch.

La producción de hidrógeno por energía solar a partir de la disociación del agua puede clasificarse en tres tipos: disociación termoquímica; disociación fotobiológica; y disociación fotocatalítica. El tercer tipo de disociación tiene como ventajas una eficiencia razonable de energía solar a hidrógeno, es un proceso de bajo costo con la capacidad para separar el hidrógeno y el oxígeno durante la reacción química ^[7,8].

La fotocatalisis heterogénea para disociar el agua y obtener hidrógeno es un método con un gran potencial pero que aún no se ha comercializado y requiere realizar estudios científicos y tecnológicos para implementar este procedimiento como una tecnología que proporcione energía en cantidades industriales.

Aún es necesario enfrentar problemas tales como encontrar catalizadores eficientes, prototipos de reactores adecuados, criterios de diseño de reactores para el escalamiento de unidades de escala de laboratorio a tamaño industrial.

El H₂ obtenido de la disociación del agua puede usarse en celdas de combustible y producir electricidad o puede ser usado como combustible directamente en una máquina, en la cual la reacción producirá agua como producto de la combustión. La investigación en la disociación solar del agua es una necesidad urgente; sin embargo, las tecnologías actuales aún no son rentables y eficientes [13].

La siguiente tabla reporta las eficiencias para producir hidrogeno mediante las diversas tecnologías.

Tabla 1.1 Sinopsis de las tecnologías de producción de hidrógeno y su efectividad [14].

Technology	Raw material	Effectiveness (%)
Steam reforming	Hydrocarbons	70–85 ^a
Partial oxidation	Hydrocarbons	60–75 ^a
Autothermal reforming	Hydrocarbons	60–75 ^a
Plasma reforming	Hydrocarbons	9–85 ^b
Pyrolysis	Coal	50 ^a
Co-pyrolysis	Coal + waste material	80 ^a
Photolysis	Solar energy + water	0.5 ^c
Dark fermentation	Biomass	60–80 ^d
Photofermentation	Biomass + solar energy	0.1 ^e
Microbial electrolysis cells	Biomass + electric energy	78 ^f
Alkaline electrolyzer	Water + electric energy	50–70 ^g
PEM electrolyzer	Water + electric energy	55–70 ^g
Electrolyzing cells of solid oxides	Water + electric energy + heat	40–60 ^h
Photoelectrochemical water splitting	Water + solar energy	12.4 ⁱ

Se puede observar que la tecnología con mayor eficiencia sigue siendo reformada de hidrocarburos, seguramente porque tiene más instalaciones e infraestructura, pero lamentablemente los hidrocarburos se van a agotar y por esta

razón es imperativo estudiar y construir nuevas tecnologías alternativas más eficientes.

Se considera que la producción de hidrogeno a través de la disociación del agua por fotocátalisis heterogénea es una tecnología que representa una gran promesa tecnológica, que una vez instalada requerirá agua y energía solar y de equipos de bajo costo y por lo anterior se seleccionará como el tema a estudiar en esta tesis.

Además, se pretende investigar una nueva tecnología para producir hidrógeno independientemente de su eficiencia y que contribuya a abastecer energía. El objetivo final de la fotocátalisis es usar la luz solar para realizar la disociación del agua en H_2 y O_2 que permite almacenar energía solar en forma de energía química y puede estar disponible 24 horas, 7 días a la semana ^[15].

En esta tesis se va a estudiar la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua usando fotocátalisis heterogénea en el reactor Photo-CREC-Water II variando la carga de paladio en el catalizador, el tipo de sal precursora para sintetizar el catalizador y el pH de la suspensión durante la ejecución de los experimentos y realizar los cálculos para determinar el pH óptimo de producción de hidrógeno y su transporte desde la superficie del catalizador hasta la fase gaseosa.

Capítulo 2

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua usando fotocátalisis heterogénea en el reactor Photo-CREC-Water II, variando la carga de paladio en el catalizador, el tipo de sal precursora para sintetizar el catalizador y el pH de la suspensión durante la ejecución de los experimentos y realizar los cálculos para determinar el pH óptimo de producción de hidrógeno y su transporte desde la superficie del catalizador hasta la fase gaseosa.

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar catalizadores de TiO_2 dopados con diferentes cargas de Paladio (0.25, 0,5, 1 y 2 %), usando el método de Sol Gel.
2. Usar dos sales precursoras para sintetizar el catalizador dopado con paladio por el método sol gel: Cloruro de paladio (PdCl_2) y Acetil Acetonato de paladio (Pd ACAC)
3. Caracterizar los catalizadores usando los aparatos: Espectrofotómetro de Absorción Atómico, UV ultravioleta-Visible con reflectancia difusa (UV-Vis), Difracción de rayos X (DRX).
4. Realizar experimentos en el reactor Photo-CREC-Water II, para probar la actividad de los catalizadores sintetizados, estudiando los efectos de las diferentes cargas de paladio en el catalizador y el pH de la suspensión en la producción de hidrógeno y los otros productos usando como agente de sacrificio al etanol.
5. Realizar los cálculos para determinar el pH óptimo en la producción de hidrógeno y del transporte de hidrógeno desde la superficie del catalizador hasta la fase gaseosa.

2.3 Hipótesis

El uso del reactor Photo-CREC-Water II con fotocatalizadores de TiO₂ dopados con Paladio, con cargas de hasta 2 % en peso en cada caso, provenientes de las precursoras PdCl₂ o ACAC Pd e incorporando como agente de sacrificio al etanol, para la producción de hidrógeno, vía disociación del agua mediante fotocátalisis heterogénea, permitirá obtener concentraciones superiores a 0.25 $\mu\text{molH}_2\text{cm}^{-3}$ reportadas en la literatura.

Capítulo 3

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3. Revisión Bibliográfica

En esta sección se revisan los conceptos de fotocatalisis, semiconductores como fotocatalizadores y los trabajos desarrollados para obtener hidrógeno por la disociación del agua usando fotocatalisis heterogénea realizada por el grupo de investigación CREC-Canadá y UAZ-México y otros grupos.

3.1 Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis.

El interés en la fotocatalisis comenzó en 1970 cuando se consideró este proceso para la disociación del agua para la producción de hidrógeno empleando energía solar y Uv. Después, en 1980 se propuso una nueva potencial aplicación para remediación ambiental ^[16]. Desde ese entonces, el interés en esta prometedora tecnología ha ido aumentando y entre las aplicaciones que se han desarrollado se encuentran la purificación de agua, purificación de aire, superficies auto-limpiables (Figura 3.1) y producción de moléculas de alta energía, tales como hidrógeno entre otros ^[17-19]. Pero antes que nada, se define a continuación que es la fotocatalisis.

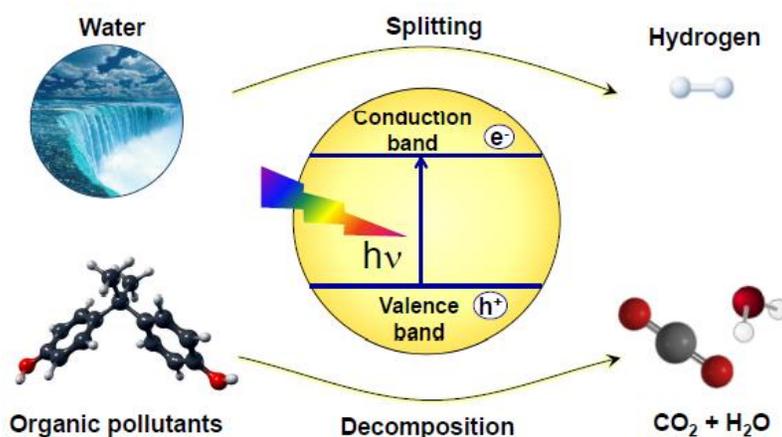


Figura 3.1 Ilustración de las aplicaciones de la fotocatalisis en la división del agua para producir hidrógeno y en la descomposición de contaminantes orgánicos ^[18,19].

La fotocatalisis se define como “cambio en la velocidad de reacción química o su inicio bajo la acción de radiación de luz (ultravioleta, visible o infrarroja) en

presencia de una sustancia o semiconductor que absorba luz continuamente con interacciones y regeneración de electrones/huecos durante la activación fotoquímica” (IUPAC). Las reacciones fotocatalíticas pueden ser homogéneas o heterogéneas, pero la fotocatalisis heterogénea es por mucho la más estudiada en los recientes años por su potencial uso en una variedad de aplicaciones ambientales y de energía.

Fotocatálisis homogénea. La existencia de reactivos y fotocatalizadores en la misma fase es definida como fotocatalisis homogénea. En el desarrollo de este tipo de reacciones, se encuentran la degradaciones fotoquímicas usando foto descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2/UV), fotólisis con ozono (O_3/UV), óxidos de metales de transición y sistemas foto-Fenton (Fe^+ y Fe^+/H_2O_2) [20].

La fotocatalisis heterogénea es una técnica basada en la excitación de un semiconductor Figura 3.2. Durante la oxidación fotocatalítica, el catalizador absorbe luz Uv, la cual excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares de electrón-hueco (e^- / h^+) que pueden migrar a la superficie del semiconductor e iniciar las reacciones redox con los protones y las especies orgánicas absorbidas. El proceso de producción de hidrógeno, ha sido realizado en dos etapas, a partir de una solución de agua y un compuesto orgánico [17, 21].

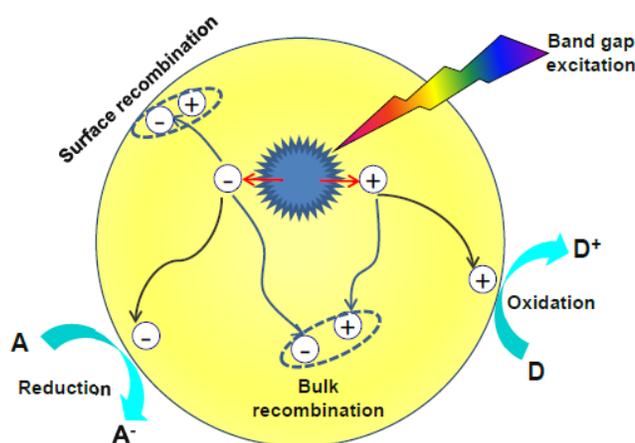
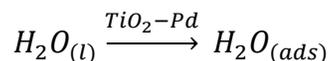
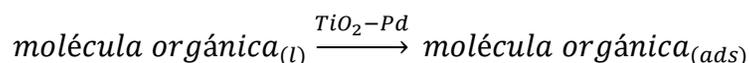
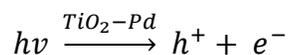


Figura 3.2 Procesos en fotocatalisis de semiconductores (A: aceptor de electrones, D: donador de electrones) [21].

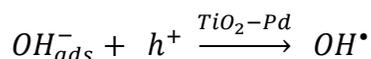
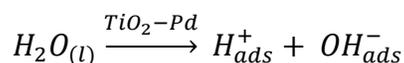
Etapa 1. Periodo oscuro: Durante el periodo que la luz está apagada o que no existe radiación solar, se absorben la molécula del agua y la orgánica sobre la superficie de TiO₂. Se logra el equilibrio de absorción.



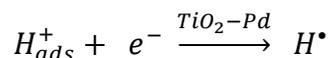
Etapa 2. Periodo de irradiación y separación de cargas: Se irradia luz ultra violeta (UV) y se llevan a cabo las fotoreacciones. Es decir, los fotones con la energía mayor que aquella de la banda prohibida del catalizador, se excitan a las partículas de TiO₂ y se promueva a un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generándose el par de cargas (e⁻ - h⁺).

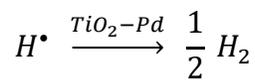


Durante el periodo de irradiación, la molécula de agua absorbida se disocia. Además, los huecos reaccionan con los iones hidroxilo adsorbidos en la superficie de TiO₂ produciendo radicales hidroxilos OH[•].

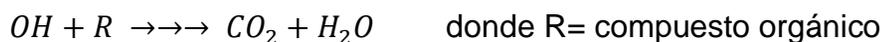


El platino presente en la superficie del semiconductor, actúa como un depósito de electrones. Los protones presentes sobre el TiO₂ forman H[•], para la producción de H₂.

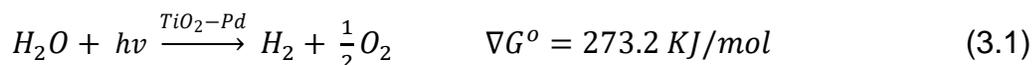




Las etapas 1 y 2, no involucran la degradación de la molécula orgánica presente en el reactor. Sin embargo, puede decirse que, la molécula orgánica reacciona con el radical hidroxilo, para degradarla y contribuir con la producción de hidrógeno [17].



De esta forma se produce la molécula de hidrógeno pero cabe resaltar que es necesaria la participación de un agente de sacrificio, que en este caso es etanol, pero podría ser otro compuesto orgánico.



3.1.1 Energía requerida.

La producción de H₂ a través de la disociación de agua, es considerada como una fotosíntesis artificial pues al igual que la fotosíntesis que realizan las plantas verdes, la energía luminosa es convertida en energía química. Además como se muestra en la ecuación 3.1 está limitada termodinámicamente por la energía libre de Gibbs necesaria (237 kJ/mol, 1.23 eV). Por lo tanto es necesario que el potencial de banda plana del semiconductor debe exceder el potencial de reducción del protón (0.0 eV contra el electrodo normal de hidrógeno, NHE), Figura 3.3. Además para facilitar la oxidación del agua, el borde de la banda de valencia debe exceder el potencial de oxidación del agua (+1.23 eV contra el NHE). Acorde con estos valores para llevar a cabo la disociación del agua la brecha de energía prohibida teórica necesaria para un semiconductor es de 1.23 eV [22].

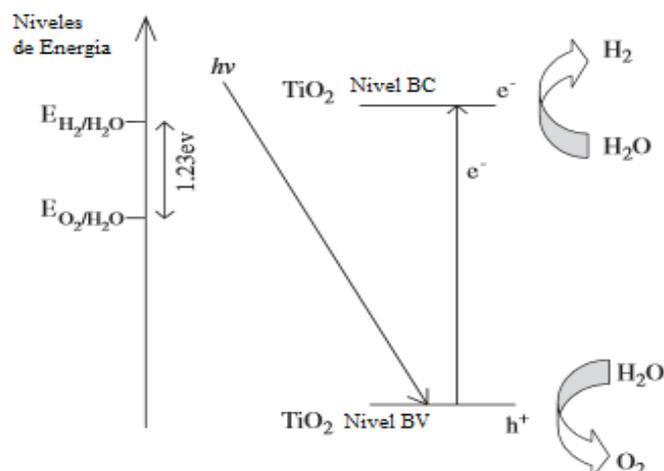


Figura 3.3. Diagrama de potencial de energía para la disociación de agua empelando un material semiconductor ^[22].

Desde los primeros reportes de la disociación de agua sobre TiO₂, varios fotocatalizadores fueron desarrollados, pero la eficiencia para este proceso es muy baja ^[23-25]. Agentes de sacrificio, tales como metanol o EDTA, pueden promover la producción de hidrógeno, pero estos agentes no son renovables. Comparando el proceso termoquímico, el uso de un agente de sacrificio es una aproximación válida para producir H₂ bajo condiciones ambiente. Después de uno de los estudios pioneros en 1980 ^[26], se ha enfocado el estudio a emplear compuestos como el metanol, propanol, butanol, etanol, glicerol, acetaldehído, acetona, ácido acético entre otros. De los cuales se tiene reportado que el glicerol, y el butanodiol favorecen en gran medida la producción de hidrógeno ^[27].

Lamentablemente este tipo de compuestos son derivados de los hidrocarburos lo cual es una desventaja ambiental, por lo que algunos otros compuestos que pueden ser obtenidos por medio de la biomasa son mejores candidatos como agentes de sacrificio, como el etanol, glucosa, sacarosa etc. Es por esto que se eligió al etanol como un agente de sacrificio, durante la producción de hidrógeno, ya que este puede ser obtenido en concentraciones bajas por medio de reacciones simples como la fermentación de la glucosa o sacarosa ^[28], con el resultado de que casi el 90 % del etanol ahora se deriva de la biomasa, por lo tanto se le considera una fuente bio-renovable ^[29].

El mecanismo de la disociación de agua con un agente de sacrificio, está basado en la absorción de un fotón por un semiconductor, promoviendo un electrón hacia la banda de conducción el cual producirá H_2 , con la formación de una carga positiva por los huecos en la banda de valencia, dando lugar a un radical libre OH^\bullet , Figura 3.4.

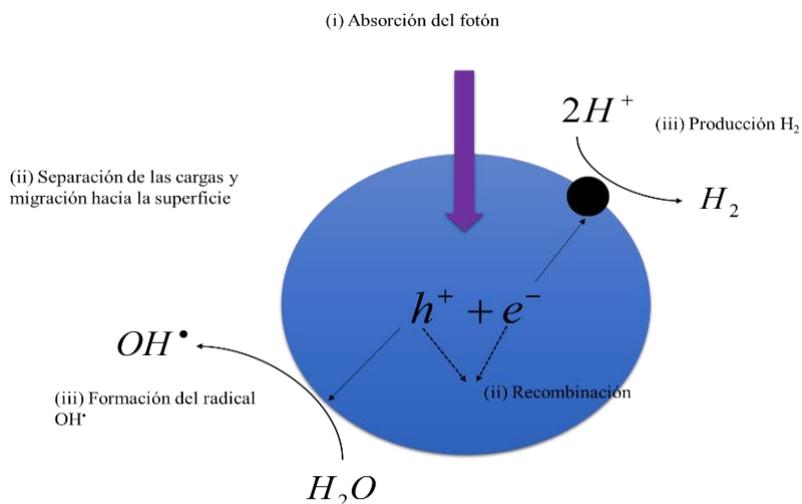


Figura 3.4. Esquema de reacción de producción de hidrógeno con presencia de un agente de sacrificio.

El radical OH^\bullet debido a que es una especie altamente oxidante reacciona con las moléculas presentes del agente de sacrificio, lo cual permite que una eficiente separación del radical OH^\bullet y el H^+ , permitiendo establecer un equilibrio en el consumo de las cargas eléctricas generadas que eventualmente reducirá la recombinación de las mismas y evitando la reacción inversa entre estas dos especies para formar al agua ^[30].

Este tipo de procesos ofrece una ruta para obtener H_2 bajo condiciones ambiente, empleando la luz solar, a diferencia de procesos como el termo reformado de hidrocarburos o gasificación. Por lo cual es de particular interés para áreas en el mundo donde coincide el que se tenga la disponibilidad de grandes cantidades de biomasa y con una alta intensidad de luz solar.

3.1.2 Semiconductores.

De acuerdo a la física del estado sólido, los semiconductores son materiales que tienen grupos de estados llenos (Banda de Valencia BV) y de estados de energía vacíos (Banda de Conducción BC). Estas bandas están divididas por una pequeña zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía. A esta zona se le denomina Banda Prohibida o Band Gap. El tamaño de la banda prohibida determina la sensibilidad del semiconductor a la irradiación con cierta longitud de onda.

Tal como se muestra en la Figura 3.5, si el valor del Band Gap es mayor a 4 eV, el material es denominado dieléctrico (o aislante), y si es cercano o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se le denomina semiconductor [31].

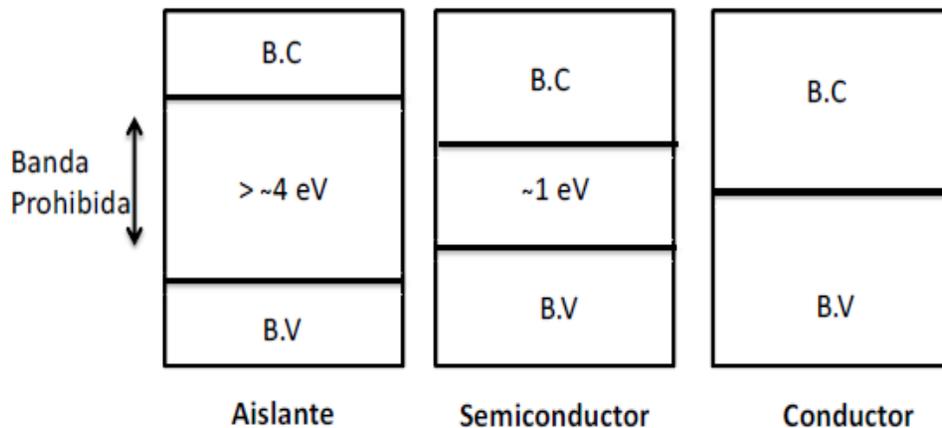


Figura 3.5. Esquema de las características electrónicas del material.

Por lo general, los semiconductores usados en la producción fotocatalítica de hidrógeno deben cumplir con los siguientes requerimientos:

- EL ancho de banda de energía prohibida mínimo (E_g) requerido para las descomposición del agua a H_2 y O_2 es 1.23 eV. Aunque, si se consideran los

requerimientos cinéticos en el proceso fotocatalítico, semiconductores que exhiban valores mayores a 2 y menores que 3 eV son más eficientes ^[32].

- El grado de cristalinidad del fotocatalizador es de gran importancia para este tipo de reacciones. Lo ideal es que utilicen materiales con una alta estructura cristalina ya que los defectos en la red cristalina actúan como centros de recombinación de los pares $e^- - h^+$.
- Tamaño de partícula pequeño: A menor tamaño de partícula las cargas fotogeneradas recorren una distancia menor desde el interior de la partícula hasta la superficie con lo que se disminuye la probabilidad de recombinación en la superficie del catalizador.
- Deben ser químicamente estables y resistentes a la fotocorrosión anódica y catódica para evitar que sufran cambios durante la irradiación. Además, de ser insolubles en agua.
- Disponibilidad a bajo coste.

En la Figura 3.6, se indica la posición energética de la banda prohibida de dichos semiconductores. En cierto modo, son muy pocos los semiconductores que sean estables y que al mismo tiempo tengan su respuesta espectral en el visible y presenten un adecuado potencial para la reducción de los protones del agua. Por consiguiente, el desarrollo de semiconductores que cumplan estos requerimientos es un desafío constante en este campo de la química.

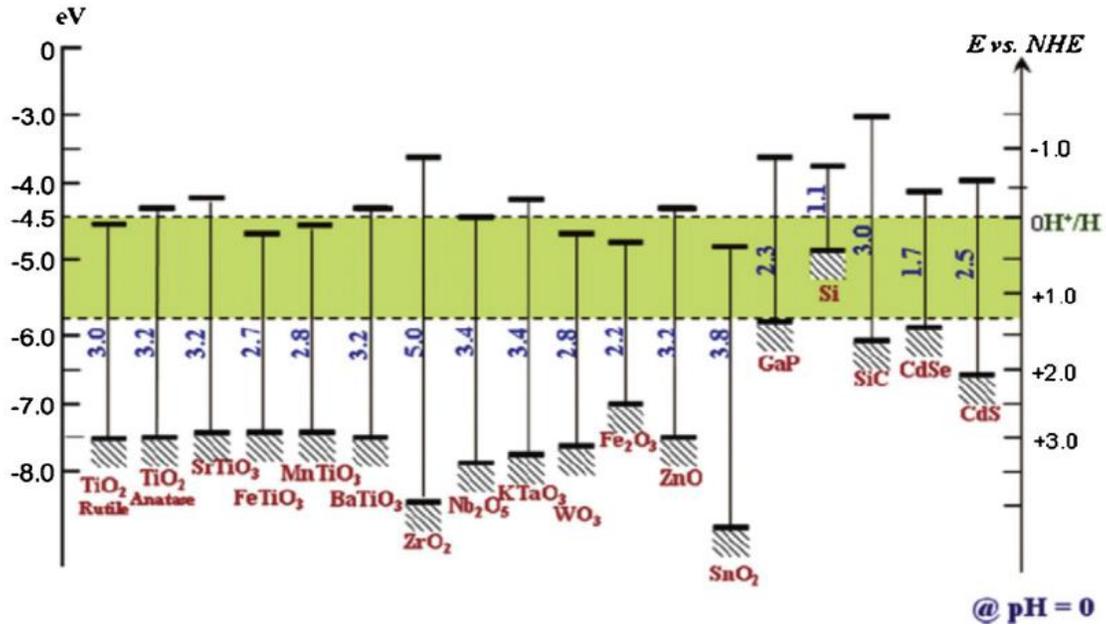


Figura 3.6 Brecha de energía prohibida para diferentes semiconductores y su posición con respecto a los potenciales (NHE) para la oxidación/reducción del agua [33].

De los semiconductores presentados en la Figura 3.6, aquellos que son viables termodinámicamente para la disociación del agua son SrTiO₃, TiO₂, ZnS, CdS y SiC. Por estas razones y por su alta estabilidad química, el TiO₂ es un buen semiconductor para este tipo de procesos [34-37].

3.1.3 Dióxido de titanio.

El TiO₂ es un semiconductor que cristaliza en tres fases: anatasa, rutilo y brokita. No obstante, sólo la anatasa y el rutilo son considerables fases fotoactivas para la generación de hidrógeno. La anatasa consiste en una estructura octaédrica y presenta un valor de energía de banda prohibida de 3.2 eV. En cambio el rutilo (Eg=3.0 eV) corresponde a una estructura tetragonal y es la fase más estable termodinámicamente. De acuerdo a la literatura, en la mayoría de los casos la fase anatasa ha resultado más eficientes en la producción de H₂ [38]. Esta diferencia en la actividad fotocatalítica puede ser explicada teniendo en cuenta las estructuras electrónicas para cada material Figura 3.7.

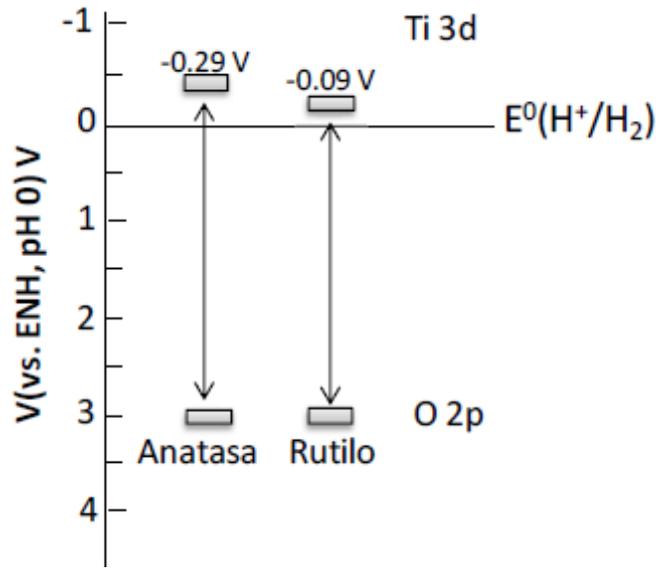
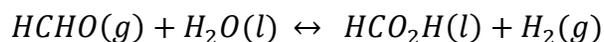


Figura 3.7 Estructura de bandas de anatasa y rutilo ^[38].

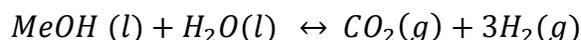
Ciertamente, el TiO_2 es considerado como el catalizador idóneo para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, ya que es un semiconductor de banda ancha, barato y estable frente a la corrosión fotoquímica y química, siendo además inocuo para el medio ambiente (de hecho es usado como pigmento blanco en pinturas y en cremas solares). Sin embargo, con vistas a una aplicación industrial de generación de hidrógeno con irradiación solar, este material presenta una gran desventaja: su rango de absorción se encuentra en la región del ultravioleta cercano (UVA). Puesto que el ultravioleta solo equivale al ~5% del espectro solar electromagnético ^[39], para ello es necesario modificar su estructura para promover su absorción hacia la región visible, y así tener un mayor aprovechamiento del espectro solar. Esto puede lograrse por medio del dopaje con metales e impurezas no metálicas o por medio del acoplamiento con semiconductores de banda prohibida pequeña.

La mayoría de las investigaciones sobre la producción de hidrógeno vía fotodescomposición de metanol y agua se ha enfocado en la modificación de TiO_2 ^[40,41], y MTiO_3 con perovskita ^[42, 43], el cual tiene una relativa alta actividad y estabilidad química bajo radiación Uv. Recientemente, la producción de hidrógeno se ha llevado cabo con el uso de metanol, el cual tiene una energía de separación

menor que la del agua. En este sentido, Chen y Sakata proponen la reacción de descomposición de metano ^[44, 45].



Finalmente



Consecuentemente, la energía de descomposición del metanol es de 0.7 eV.

También se han estudiado nuevos materiales, Cu-TiO₂, donde Cu_xO sustituyo al TiO₂ en la red, proponiendo que desempeña un papel de conductor para reducir el hueco de banda prohibida del TiO₂ puro. Adicionalmente, el efecto estructural del catalizador en la fotocatalisis se evaluó usando Cobre incorporado al TiO₂ en forma de anatasa y rutilo. Como resultado, el Cu se encontró ser muy útil para la producción de H₂ gas en un sistema de fotodescomposición de metanol ^[46].

Otros factores importantes concernientes con la separación del agua son; la separación eficiente de la carga y supresión de la recombinación entre los electrones fotogenerados y los huecos. Sin embargo, la creación y separación de sitios activos para la evolución de H₂ y O₂ son también muy importantes.

También, se han sintetizado fotocatalizadores de CuS-TiO₂ estructurados recubiertos con una alta concentración de partículas de TiO₂. Las partículas de CuS-TiO₂ estructurado absorben a grandes longitudes de onda (bajos band gap) cerca de 700 nm comparación con TiO₂ puro que absorbe aproximadamente 300 nm. Los

resultados han indicado que se producen 1.9 mmol de gas de hidrógeno luego de 10 horas cuando se usan 0.5 g de 1CuS-4TiO₂ a pH=7. Este nivel de producción incrementa hasta cuatro veces a pH más altos. [47]

Se ha investigado el mecanismo de mejora fotocatalítica del TiO₂ con Fe³⁺ usando sulfadiacina (SD) como compuesto modelo. El propósito de dicha investigación ha sido mejorar la formación de radicales OH• en suspensiones de TiO₂ que contengan Fe³⁺. Los resultados indican que la velocidad de degradación de SD fue mejorada por la adición de Fe³⁺ en la solución de TiO₂. El radical hidroxilo generado por $\frac{\text{TiO}_2}{\text{Fe}^{3+}}$ tuvo un alto rendimiento. Por lo tanto, Fe³⁺ actúa como aceptor de electrones en la superficie de las partículas de TiO₂ ya que ayuda a mejorar el rendimiento de radicales hidroxilo [48].

TiO₂ puede modificarse con CdS, ZnO, PbS, Cu₂O, Bi₂S₃ y CdSe formando compuestos de TiO₂. Combinar teóricamente TiO₂ n-tipo con semiconductores de tipo p es eficaz para mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica de TiO₂. Muchos de estos materiales modificados han recibido menos atención debido a que, bajo la iluminación en contacto con el agua, pueden experimentar fotocorrosión (por ejemplo, disolución de Zn²⁺ o Cd²⁺).

Una alternativa confiable es el dopaje con cationes donde se crean niveles energéticos dentro del ancho de banda de TiO₂, lo que mejora su respuesta fotocatalítica. Estas impurezas actúan como centros de absorción visible pero también pueden actuar como centros de recombinación. Esto quiere decir que no siempre se mejora la actividad fotocatalítica. Por esta razón, es necesario optimizar la concentración del dopante y su distribución. Los iones metálicos más usados en el dopaje son principalmente metales de transición (V, Cr, Fe, Co, Cu, Pd, In, Pt, Au, Mo) [49-51]. Que se pueden usar para activar los fotocatalizadores usando luz ultravioleta con longitudes de onda más largas. Sin embargo, el número de fotocatalizadores conocidos es limitado, y sus actividades aún son bajas. Existe una necesidad urgente para el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que posean una

mayor actividad productora de hidrógeno bajo irradiación de luz visible. Además, el uso futuro de la energía a partir del hidrógeno debería aumentar ya que es ecológico.

Se ha demostrado que el uso de Paladio como metal dopante muestra una fuerte actividad fotocatalítica para la producción de hidrogeno con un rendimiento cuántico de alrededor del 10 % [52,53].

3.2 Trabajos previos realizados por el grupo de investigación CREC-Canadá-UAZ-México.

Existen estudios de producción de hidrógeno usando el reactor Photo-CREC Water II, con catalizadores de TiO₂ con Pt como cocatalizador y glicerol y etanol como agente de sacrificio. Se sabe que existe un aumento en la producción de hidrógeno con el del agente de sacrificio glicerol en comparación con el etanol, empleando un fotocatalizador TiO₂ impregnado con Pt al 1.0 % p/p [17, 54].

Por otro lado, se reporta que en condiciones ácidas (pH = 4.0) empleando como agente de sacrificio etanol, con un fotocatalizador de TiO₂-Pt sintetizado por el método de impregnación incipiente, la producción de hidrógeno alcanzada durante seis horas es de 0.3 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ con una velocidad de reacción constante, a diferencia de condiciones a pH neutro y básico donde la velocidad de producción de hidrógeno es más baja y no es constante. En dicho estudio el catalizador con el porcentaje máximo de Pt de 1.0 % p/p mostro el mejor desempeño de producción de hidrógeno (0.28 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$) con una eficiencia cuántica de 8 %. Se construyó un modelo termodinámico para predecir las fracciones molares del hidrógeno y los productos CO, CO₂, CH₄ [17].

Escobedo et al. 2016 [55], reporta un modelo cinético en serie paralelo para describir la conversión fotocatalítica del etanol y de sus productos intermediarios.

Las expresiones de las velocidades de reacción fueron del tipo Langmuir–Hinshelwood y se construyó un sistema de ecuaciones diferenciales. Se observó que la formación de hidrogeno es representada por una reacción de orden cercano a cero. Se estimaron los parámetros cinéticos

Guayaquil et al. 2017 ^[56], sintetizo una serie de catalizadores de TiO₂ mesoporosos usando la técnica de Sol-Gel, puro y dopado con platino con cargas de 1, 2.5 y 5 %. Fueron calcinados a 500 y 550 °C, caracterizo los catalizadores usando las técnicas: XRD, BET, UV-Vis, XPS, etc. Los catalizadores mesoporosos con 2.5 % de Platino tuvieron la fotoactividad más alta para producción de hidrogeno, lo cual manifiesta la influencia de la carga de platino como dopante reduciendo la energía de banda prohibida y evitando la recombinación de cargas. Obteniendo un rendimiento cuántico de 22%. El hidrógeno se produjo en un proceso estable sin desactivación fotocatalítica detectable ^[17].

Cabe resaltar que la mayoría de los autores han trabajado con platino y que es necesario estudiar a los catalizadores dopados con paladio, ya que éste metal ha demostrado ser un buen promotor de la actividad catalítica, el cual puede trabajar como un atrapador de electrones ^[57-59], y también es el más reactivo de los metales nobles y tiene una capacidad remarcable para la absorción de hidrógeno ^[60].

En esta tesis se va a estudiar la producción de hidrógeno usando fotocátalisis heterogénea en el reactor Photo-CREC-Water II, usando etanol como agente de sacrificio, variando la carga de paladio dopado en el catalizador TiO₂, el tipo de sal precursora para sintetizar el catalizador y el pH de la suspensión durante la ejecución de los experimentos y realizar los cálculos para determinar el pH óptimo de producción de hidrogeno y su transporte desde la superficie del catalizador hasta la fase gaseosa.

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología empleada para el desarrollo de este proyecto de investigación y se dividirá en cuatro etapas: síntesis de materiales, caracterización de los catalizadores, realización de los experimentos para probar los catalizadores y análisis de las muestras. A continuación, se presenta cada etapa.

4.1 Síntesis de materiales de TiO₂ modificado con Pd.

Los fotocatalizadores a base de dióxido de titanio modificados con paladio se sintetizaron por el método de sol-gel ^[56]. A continuación, se describe a detalle su metodología.

La síntesis del sustrato de TiO₂ y la etapa de dopado fue realizada disolviendo lentamente el precursor de titanio (isopropóxido de titanio, 97 % Aldrich) en un solvente orgánico (isopropanol, 99.9 %, J. T. Baker), bajo una atmosfera de nitrógeno. Primero se pusieron bajo agitación continua 70 mL del solvente orgánico (isopropanol) con burbujeo de nitrógeno, para purgar todo el oxígeno disuelto en el alcohol. Lo siguiente fue disolver 7.5 mL del precursor de platino por goteo, se dejó en reposo la solución por 20 min. Luego el proceso de hidrolisis consistió en agregar 70 ml agua sin y con dopante (Pd ACAC y PdCl₂) para obtener las cargas de Pd de 0, 0.25, 0.5, 1 y 2 % w/w. De igual forma, para obtener el estado metálico del Pd, se empleó NaBH₄ 0.03 M como agente reductor. La solución resultante se dejó reposar por 1 h, se filtró, lavo y se secó el polvo a 110 °C durante 18 h y finalmente se calcino a 450 °C por 3 h, empleado la misma rampa de temperatura 1°/min.

4.2 Realización de experimentos.

A continuación, se describe la forma en que se realizaron los experimentos para probar la actividad catalítica de los materiales preparados. Esta sección se divide en dos etapas: descripción del reactor Photo-CREC-Water II Modificado y estructura de los experimentos.

4.2.1 Reactor Photo-CREC Water II para producción de hidrógeno.

Para la producción de hidrógeno vía disociación del agua se usó un reactor Photo-CREC Water II modificado, Figura 4.1. Este equipo utiliza una lámpara (1) con nombre comercial Black Light Blue USHIO de 15 W con un rango de emisión entre 340 hasta 410 nm. El reactor consiste en dos tubos concéntricos los cuales contienen una lámpara UV dentro del tubo interno transparente y en el canal concéntrico un flujo libre de la suspensión con el catalizador ^[17].

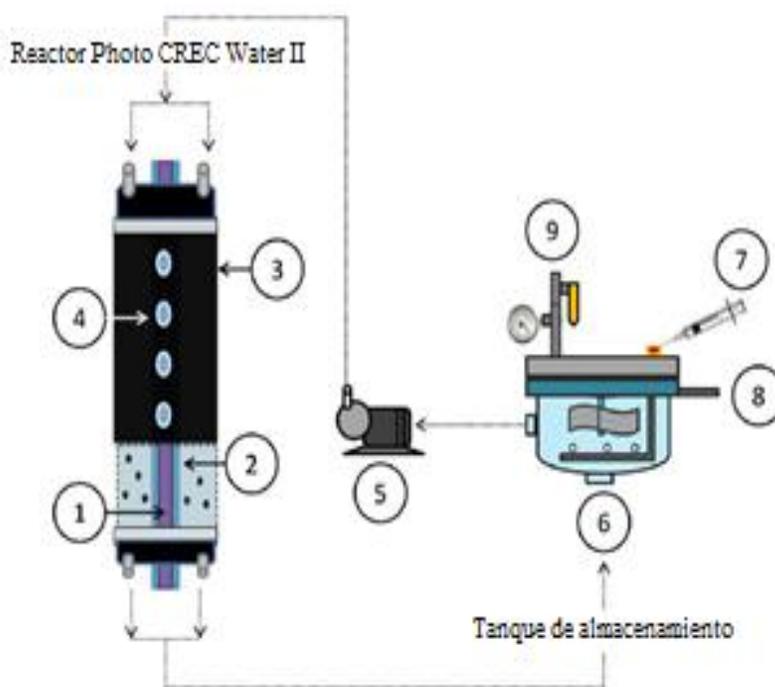


Figura 4.1 Diagrama del reactor Photo-CREC Water II modificado para producción de H_2 ^[17].

El tubo interno es un vidrio Pyrex (2), ya que este tipo de material sólo absorbe 5 % de la luz Uv emitida. Este tipo de material presenta buenas propiedades de transmisión del Uv cercano (90 % de la radiación Uv mayor que 315 nm en longitud de onda). En Tabla 4.1 se presentan las dimensiones geométricas del reactor. Mientras que el tubo externo (3) del reactor está hecho de polietileno (opaco a la luz Uv), para minimizar la radiación por reflexión.

El reactor tubular está equipado con siete ventanas circulares (4) a lo largo de las paredes del tubo externo, las cuales permiten hacer mediciones radiométricas y espectro-radiométricas. Esta unidad cuenta con un tanque con agitación (6) conectado en serie al reactor tubular fotocatalítico. El tanque está diseñado para poder muestrear el gas y la parte líquida, monitorear el pH, la temperatura e inyectar N₂ para tener una atmósfera inerte dentro del sistema de reacción. Por lo que cuenta con dos puertos de muestreo para la fase gas (7) y la fase líquida (8) y una válvula de drenado (9) y con una bomba (5) que hace circular el fluido a través del sistema y modificar la velocidad de flujo.

Tabla 4.1. Características del reactor Photo-CREC Water II.

Componente	Parámetros	Valor
1. Lámpara BLB	Largo	41.2 cm
	Radio	1.75 cm
	Potencia nominal	15 W
	Potencia de salida	2.5 W
2. Cilindro interno (Vidrio Pyrex)	Largo	61 cm
	Radio interno	1.505 cm
	Radio externo	1.75 m
3. Tubo anular	Largo	45 cm
	Radio interno	1.75 cm
	Radio externo	4.5 cm
4. Ventanas (Silica fundida)	Diámetro	1 cm
	Grosor	0.312 cm
5. Bomba (Little Giant Co.)	Caballos de fuerza	1/20
	RPM	300
6. Tanque de almacenamiento de H₂ y agitación.	Radio interno	22.8 cm
	Radio externo	31 cm
	Largo	21 cm

La cantidad de agua destilada empleada para cada experimento fueron 6 L y todos los experimentos se llevaron a cabo con 1 g de catalizador, usando H₂SO₄ 2 M para ajustar el pH al valor deseado.

4.3 Caracterización de los fotocatalizadores.

En esta sección se hará la breve descripción de los equipos y procedimientos utilizados para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.

4.3.1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.

Considerando que debido a sus propiedades semiconductoras el TiO_2 presenta absorción en la región ultravioleta-visible [65] y para estudiar la influencia que ejerce sobre ellas el metal de paladio, se utilizó la técnica de espectroscopia UV-Visible.

Además se estimó el valor de la banda de energía prohibida. Para ello se traza una línea recta sobre la pendiente del espectro en su parte más pronunciada, y se prolonga hasta el eje de las abscisas, se registra el valor de longitud de onda correspondiente y se sustituye en la ecuación (4.1). Todo esto siguiendo el método de Kubelka-Munk.

$$Eg = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

Donde “h” es la constante de planck = $4.135667516 \times 10^{-15}$ eVs, “c” es la velocidad de la luz = 299792458 m/s y “ λ ” es la longitud de onda correspondiente en nm.

Este análisis se realizó en un equipo Agilent Cary 5000 Figura 4.2. El catalizador se depositó directamente sobre el porta muestra y se obtuvieron los espectros que se muestran en el siguiente capítulo.



Figura 4.2. Equipo Agilent Cary 5000 para realizar espectroscopia de reflectancia difusa.

4.3.2 Absorción Atómica.

Para determinar la cantidad de Paladio real presente en cada catalizador se hizo un análisis químico por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) usando un espectrofotómetro SpectrAA Varian 220 FS Figura 4.3. Con flama de aire/acetileno, el flujo fue de 13.5 L/min y de 2 L/min respectivamente, siendo el intervalo de temperatura de 2100 a 2400 °C. Se disolvieron 100 mg de catalizador en 210 mL de agua regia a 95 °C y se mantuvo en agitación hasta que el volumen disminuyó 50 mL de la solución. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución se aforó a 100 mL con agua desionizada y se cuantificó el metal con la lámpara y longitud de onda específica.



Figura 4.3. Espectrofotómetro SpectrAA Varian 220 FS para determinar la cantidad de Paladio.

4.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que permite identificar las estructuras cristalinas presentes. Los catalizadores se caracterizaron por esta técnica en un difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker Figura 4.4 y la radiación fue emitida por una lámpara de Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) con un filtro de níquel. Las condiciones

de trabajo fueron, voltaje de 35 kV, 20 mA y una velocidad de barrido de 0.01 grados cada 0.1 s en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 4° y 70° .

La identificación de las fases cristalinas presentes se llevó a cabo por comparación de los patrones de difracción obtenidos con las bases de datos de intensidad y posición de los picos de difracción de las fichas de A.S.T.M. del Joint Committee on Power Diffraction Spectroscopy (J.C.P.D.S) (ver fichas en Apéndice I).



Figura 4.4. Difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker.

Los sólidos catalíticos en la mayoría de los casos no tienen la periodicidad estructural característica del estado cristalino. A estos materiales se les llama “amorfos” aunque resulta más adecuado el término “microcristalino” debido a que sí presentan un orden estructural a corto alcance.

4.4 Técnicas analíticas

Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7820 A (marca). Con dos columnas en paralelo. Además, este GC cuenta con detectores de TCD (thermal conductivity detector) para cuantificar el H₂ y un FID (Flame ionization detector) para cuantificar las diferentes especies (CH₄, CO, y CO₂). Como gas acarreador se empleó Nitrógeno de ultra alta pureza (Praxair 99.999 %). El uso de nitrógeno como gas de acarreo permitió incrementar la sensibilidad para detectar el H₂ y sus demás intermediarios a la vez en el TCD y FID. El GC cuenta con un puerto de inyección para analizar las muestras que fueron tomadas manualmente (jeringa con válvula de 1 mL, Hamilton CO.) del tanque de agitación/almacenamiento de H₂ del PCW-II a tiempos fijos.

Para las curvas de calibración de los detectores TCD y FID fueron empleadas diferentes concentraciones conocidas de mezclas de gases. El método analítico para la detección de las diferentes especies en los GC es presentado a detalle en el Apéndice B.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. Resultados y Discusión.

5.1 Caracterización de los fotocatalizadores.

En esta sección se describen los resultados de la caracterización realizada a los materiales sintetizados, usando las técnicas de espectroscopía de reflectancia UV-Vis de sólidos, absorción atómica y difracción de rayos X (DRX).

5.1.1 Espectroscopia de Reflectancia difusa UV-Vis.

Una de las características muy importantes de los materiales empleados como fotocatalizadores es la brecha de energía prohibida, propiedad que permite estimar el valor de la longitud de onda para foto activar el material y para esto a partir de los espectros obtenidos de cada catalizador de la reflectancia $F(R)$ (ordenadas) contra la energía asociada con la longitud de onda (abscisas) Figura 5.1 se sigue el método de Kubelka-Munk ^[61] y se calcula las energías de Banda Prohibida Tabla 5.1.

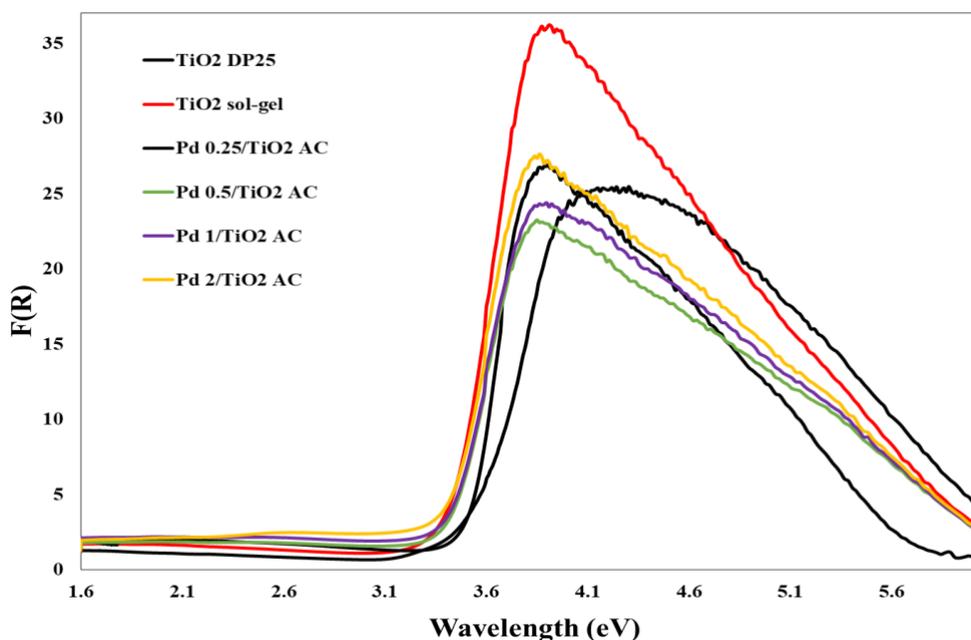


Figura 5.1 Espectros de UV-Vis en función de la energía asociada con la longitud de onda, para los catalizadores sintetizados de Pd X%/TiO₂ con la sal de ACAC.

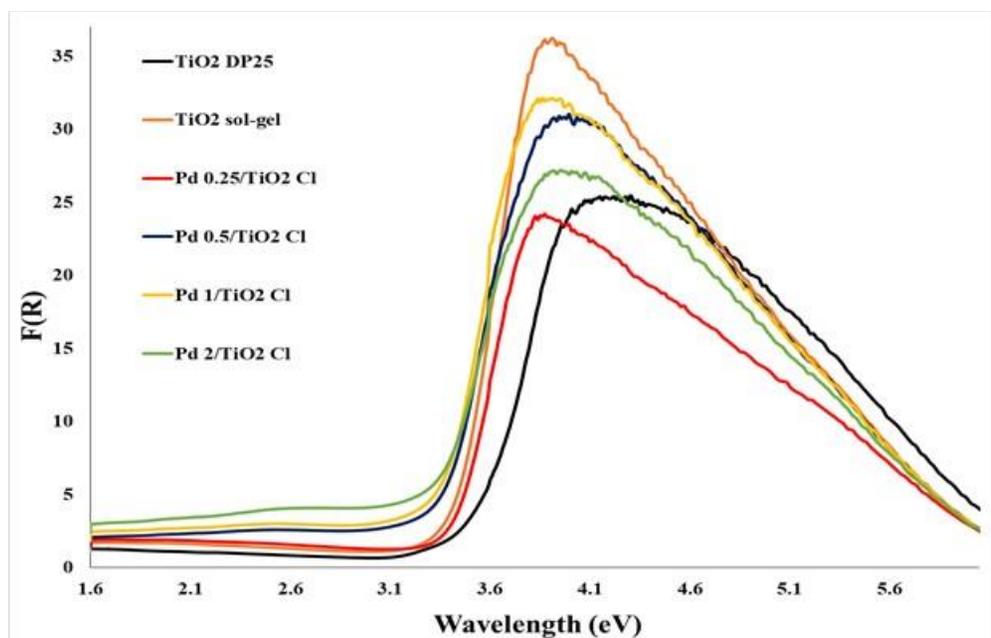


Figura 5.2 Espectros de UV-Vis en función de la energía asociada con la longitud de onda, para los catalizadores sintetizados de Pd X%/TiO₂ con la sal de PdCl₂.

Tabla 5.1 Bandas de energía prohibida para los materiales sintetizados.

Catalizador	Longitud de onda (nm)	Banda prohibida (eV)
TiO ₂ DP25	381.23	3.25
TiO ₂ sol-gel	387.19	3.2
Pd0.25%/TiO ₂ Cl	388.4	3.19
Pd0.5%/TiO ₂ Cl	400.97	3.09
Pd1%/TiO ₂ Cl	401.7	3.07
Pd2%/TiO ₂ Cl	408.91	2.81
Pd0.25%/TiO ₂ AC	387.1	3.2
Pd0.5%/TiO ₂ AC	389.1	3.18
Pd1%/TiO ₂ AC	389.9	3.17
Pd2%/TiO ₂ AC	408	2.82

Se observa que los valores de menor a mayor de la banda de energía prohibida son: Pd2%/TiO₂ Cl < Pd2%/TiO₂ AC < Pd1%/TiO₂ Cl < Pd0.5%/TiO₂ Cl < Pd1%/TiO₂ AC.

Recordando las Figuras 5.1 y 5.2, se presenta una comparación de los espectros de los sólidos sintetizados con diferente carga de paladio y con diferente Sal precursora de paladio (ACAC y PdCl₂). Se observa que los valores máximos en todos los espectros prácticamente se localizan en el mismo valor de la longitud de onda (360 nm), lo que indica que la carga de paladio no afecta la localización del máximo, pero el valor de la pendiente de cada espectro si cambia, lo que producirá un cambio en la banda de energía prohibida.

Se observa que el *TiO₂ sol-gel* presentó el máximo con mayor altura (35) y a una longitud de onda de 3.8 eV. Para los demás materiales la forma de los espectros se ve alterada debido a que el paladio se encuentra dopado en la estructura del catalizador. Lo anterior es una evidencia de la carga de paladio depositada en la estructura altera la respuesta de absorción de energía en el catalizador.

También podemos observar en la tabla anterior que los catalizadores Pd 2%/TiO₂ Cl y Pd 2%/TiO₂ AC están en longitudes de onda de 400 nm (aprox.) correspondientes a luz visible lo que indica que pueden ser activados con energía solar.

5.1.2 Absorción Atómica (A.A.)

En esta sección se presentan los resultados del análisis de las muestras con el aparato de Absorción Atómica para determinar la cantidad de paladio real en los materiales Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Resultados de absorción atómica para los distintos catalizadores.

Catalizador	% Peso teórico dopado	% Peso real dopado
Pd 0.25%/TiO ₂ Cl	0.25	0.17
Pd 0.5%/TiO ₂ Cl	0.5	0.39
Pd 1%/TiO ₂ Cl	1	0.69
Pd 2%/TiO ₂ Cl	2	1.48
Pd 0.25%/TiO ₂ AC	0.25	0.12
Pd 0.5%/TiO ₂ AC	0.5	0.37
Pd 1%/TiO ₂ AC	1	0.63
Pd 2%/TiO ₂ AC	2	1.25

Se observa que hay pérdida de metal debido al método de síntesis, lo cual es normal en este tipo de método. A pesar de lo anterior se puede inferir que el método de síntesis sí es el adecuado para obtener estas cantidades de paladio en el catalizador. La forma química en que se encuentra interactuando el paladio en el catalizador no se puede determinar por medio de esta técnica, se tendría que acudir a otra técnica.

5.1.3 Difracción de rayos (DRX)

La difracción de rayos X para los catalizadores sintetizados con diferente carga metálica, usando la sal precursora de paladio ACAC Pd se muestran en la Figura 5.3, además se incluyen los picos característicos de las dos fases cristalinas del dióxido de titanio (anatasa y rutilo) ^[62]. Solo se presentan para TiO₂ Sol-Gel, Pd 1%/TiO₂ Cl, Pd1%/TiO₂ AC y Pd2%/TiO₂ AC, ya que para los demás catalizadores

sintetizados con esta sal sus difractogramas no sufren cambios y siguen el mismo comportamiento.

Se pueden reconocer que todos los materiales sintetizados son cristalinos, además de que la única fase que se presenta es la anatasa en una relación del 100% con la fase rutilo, esto es bueno ya que se sabe que la fase activa en esta reacción es la anatasa. Para los catalizadores sintetizados con la sal precursora de PdCl_2 no se presentan cambios dentro de la red cristalina en comparación con los catalizadores sintetizados con la sal precursora de paladio ACAC Pd, los cuales no cambia significativamente los patrones en los difractogramas.

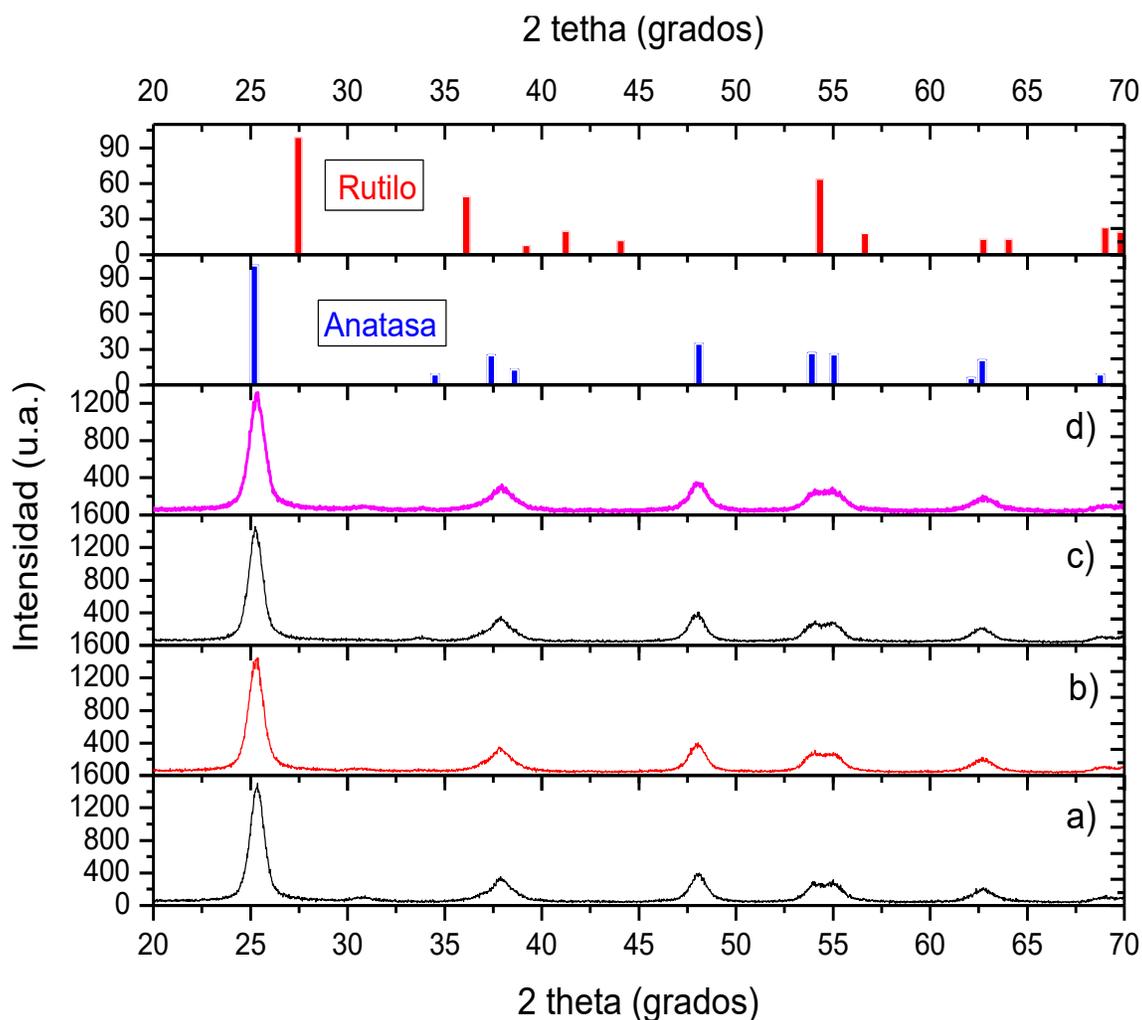


Figura 5.3. Difractograma de rayos X para: a) TiO_2 , sol gel; b) TiO_2 dopado con 1% en peso de Pd con sal de ACAC Pd, c) TiO_2 dopado con 2% en peso de Pd con sal de ACAC Pd, d) TiO_2 dopado con 1% en peso de Pd con sal de PdCl_2 .

5.2 Prueba catalítica para la producción de hidrogeno e intermediarios.

En esta sección se presentan los resultados de producción de hidrógeno obtenidos con los catalizadores preparados con diferentes sales precursoras y cargas de los diferentes metales. Así mismo, se presentan los perfiles de hidrógeno obtenidos del efecto de algunas variables del sistema de reacción, realizando mínimo dos repeticiones de cada experimento.

El análisis de la generación de hidrógeno durante el periodo de reacción se llevó a cabo en condiciones normales, con temperatura ambiente y presión cercana a una atmosfera, para los tres diferentes grupos de catalizadores sintetizados. Se presentan los resultados en la siguiente secuencia: catalizadores de Pd n%/TiO₂ sintetizados con la sal precursora PdCl₂ (n = 0.5, 1, 1.5 y 2 %), Pd n%/TiO₂ sintetizado con la sal precursora ACAC (n = 0.5, 1, 1.5 y 2 %) y finalmente el efecto del pH en la suspensión de reacción con el catalizador Pd 2%/TiO₂.

5.2.1 Comparación entre catalizadores TiO₂ DP25 y TiO₂-Sol Gel.

Se presenta en la Figura 5.4 el perfil de concentración de hidrógeno durante varias horas de irradiación donde se compara el TiO₂ comercial DP25 y el TiO₂ sintetizado por Sol-Gel.

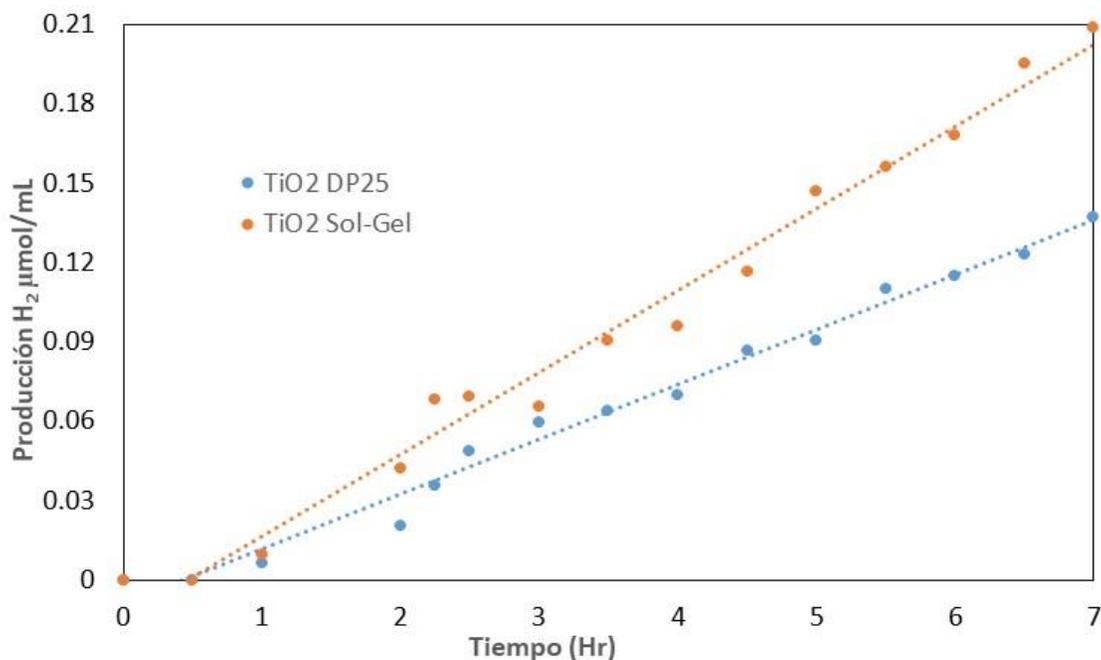


Figura 5.4 Producción acumulada de hidrógeno con catalizador de TiO_2 : (●) TiO_2 DP25 y (●) por sol-gel sin Paladio.

Se observa que la producción de hidrogeno es mayor con el catalizador TiO_2 -Sol Gel con un área superficial de $120\text{ m}^2/\text{gr}$ con respecto a los resultados con el catalizador TiO_2 DP25 con un área superficial de $50\text{ m}^2/\text{gr}$ [56]. Las razones podrían ser la mayor área superficial del TiO_2 Sol Gel, que proporciona una mayor cantidad de sitios activos. Es importante señalar que la energía de banda prohibida es casi la misma en ambos casos (3.2 eV).

5.2.2 Catalizadores de TiO_2 sintetizados con la Sal precursora de $PdCl_2$, estudiando la variación de la carga de Paladio.

En esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos con catalizadores de Paladio sintetizados con la sal precursora de $PdCl_2$, los cuales se enumeran a continuación: Pd 0.25%/TiO₂ Cl, Pd 0.5%/TiO₂ Cl, Pd 1%/TiO₂ Cl, Pd 2%/TiO₂ Cl.

La Figura 5.5 presenta el perfil de hidrogeno para el catalizador Pd 1%/TiO₂.

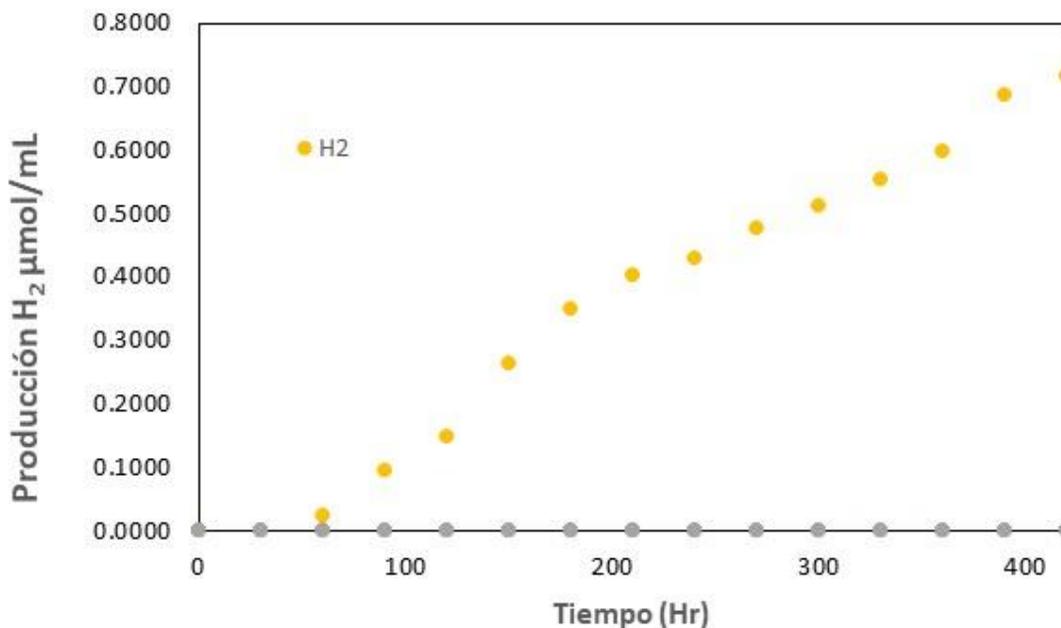


Figura 5.5 Perfil de concentración de hidrogeno con el catalizador Pd 1%/TiO₂ Cl.

Se observa un comportamiento prácticamente lineal para el perfil de hidrógeno, que inicia al momento de encender la lámpara y se obtiene una concentración de 0.8 μmol a las 7 horas, mientras que los perfiles de los intermediarios presentan un valor máximo de 0.0017 μmol. Es muy notoria la diferencia de escalas de producción de hidrógeno y de compuestos intermediarios, lo que indica que el catalizador Pd 1%/TiO₂ Cl tiene una gran selectividad hacia la producción de hidrógeno.

La Figura 5.6 presenta los perfiles de los compuestos CO₂, CO y CH₄ para el mismo catalizador reportado en la figura anterior, ya que en la figura anterior no se aprecian estos perfiles por la diferencia de escalas de las ordenadas.

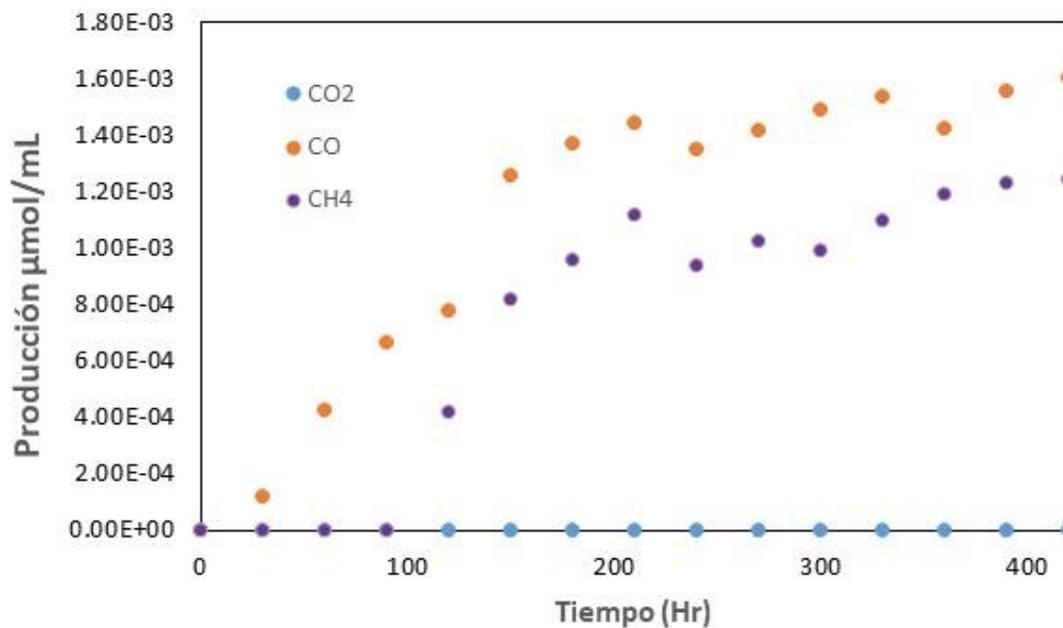


Figura 5.6 Perfiles de concentración de CO, CO₂ y CH₄ con el catalizador Pd 1%/TiO₂ Cl.

Se observa que la concentración de hidrógeno tiene un orden de magnitud diferente al de las concentraciones de los compuestos CO₂, CO y CH₄ y esta es la razón por la que no se reportan todos los perfiles en una misma gráfica. A las 7 horas la relación de concentraciones H₂/CO es $0.8/(1.6E-3) = 500$.

No se reporta producción de CO₂ lo que indica que no se realiza la oxidación total. De manera irregular las concentraciones de los compuestos CO y CH₄ son incrementados con el tiempo, pero de una forma no lineal. El monóxido de carbono reporta mayores concentraciones.

En la Figura 5.7 se reportan los perfiles de hidrógeno obtenidos con los catalizadores TiO₂ DP25, TiO₂ Sol-Gel, Pd 0.5%/TiO₂ Cl, Pd 0.5%/TiO₂ Cl, Pd 1%/TiO₂ Cl, Pd 2%/TiO₂ Cl, sintetizados con la sal de PdCl₂, a un pH = 4.0.

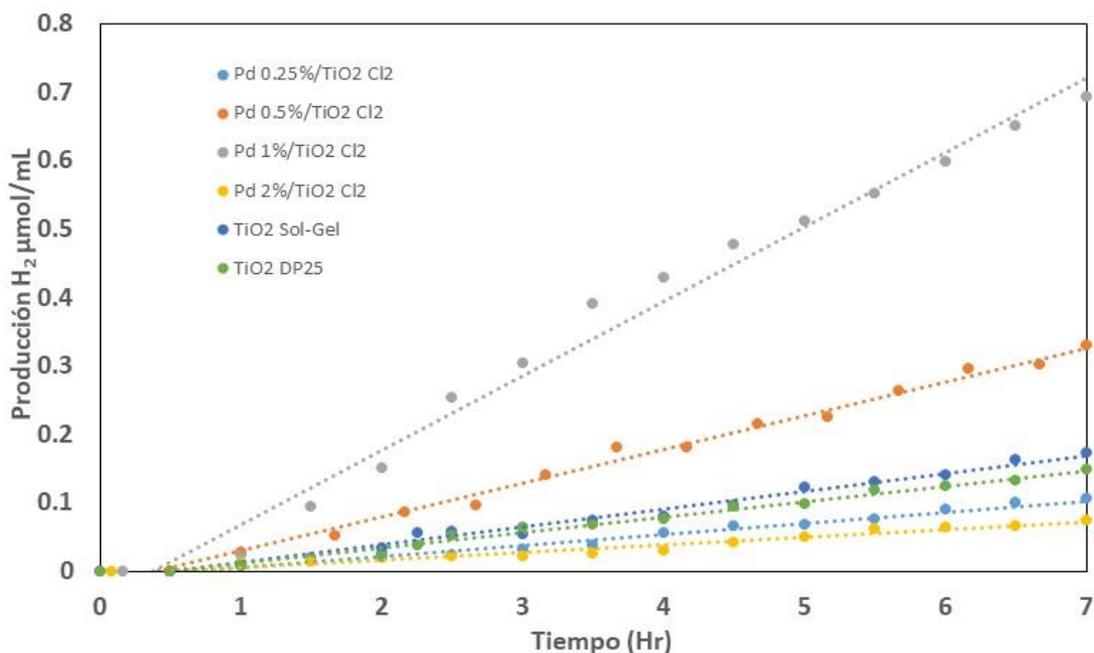


Figura 5.7 Producción de hidrógeno con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl₂ con diferentes cargas de paladio.

Se observa que al incrementar el porcentaje de paladio a partir de 0.25 %, se aumentan los valores de la concentración de hidrógeno hasta el 1 %. Un posterior incremento en el porcentaje hasta el 2 % tuvo un efecto negativo, ya que la concentración de hidrógeno disminuyó drásticamente hasta valores inferiores a aquellos obtenidos con el TiO₂ DP25. Los catalizadores sin metal reportaron resultados menores a los de 0.5 %. Además, el catalizador TiO₂ Sol-Gel reporta mejores resultados que el TiO₂ DP25, que obtuvieron los mismos resultados que el catalizador Pd 0.25%/ TiO₂ Cl ya que los perfiles se traslaparon. Posiblemente las nanopartículas de paladio correspondientes al 2% de Pd forman aglomerados e impiden la dispersión de paladio tal como lo reporta [63].

La Figura 5.8 presenta los perfiles de concentración de CO₂ para los mismos catalizadores de la figura anterior.

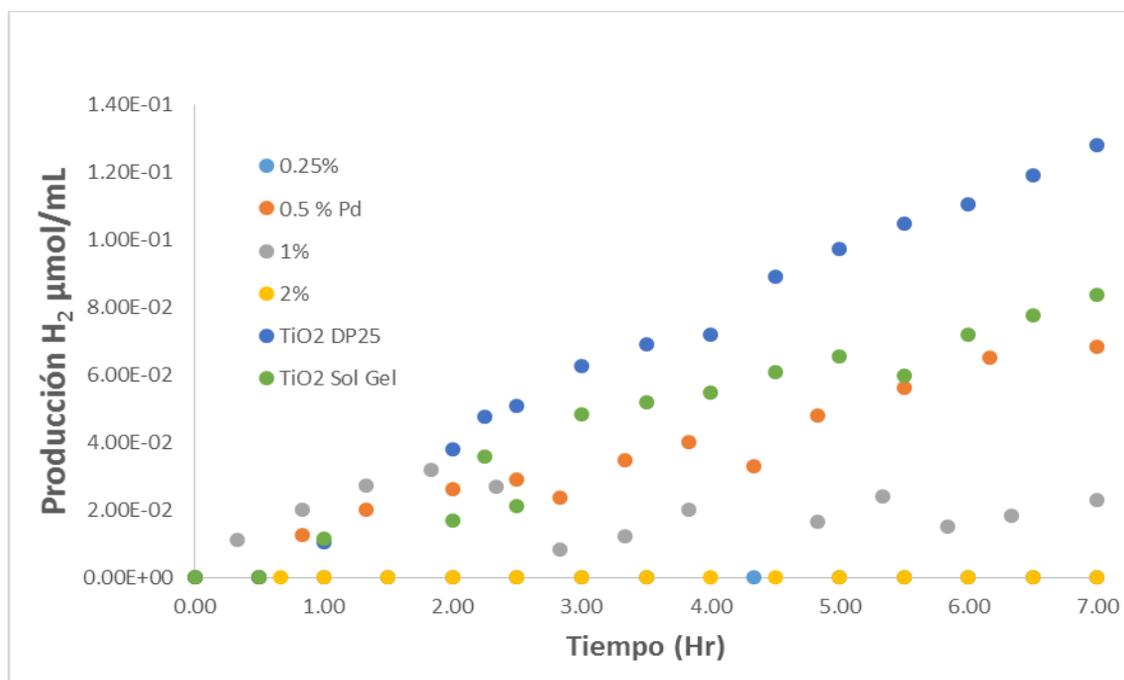


Figura 5.8 Perfiles de concentración de CO_2 con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl_2 con diferentes cargas de paladio.

Se observa que los catalizadores sin metal TiO_2 DP25 y TiO_2 Sol-Gel reportan las mayores concentraciones donde el perfil de TiO_2 DP25 se encuentra por encima de aquel del TiO_2 Sol Gel. Conforme se incrementa la carga de Paladio en el catalizador disminuye la concentración de CO_2 , tal que para un porcentaje de 2 % ya no se produce CO_2 . Por lo anterior, la presencia del Pd inhibe la reacción de oxidación total y favorece las reacciones de oxidación parcial.

En la Figura 5.9 presenta los perfiles de concentración de CO a las 7 horas de reacción para los citados catalizadores.

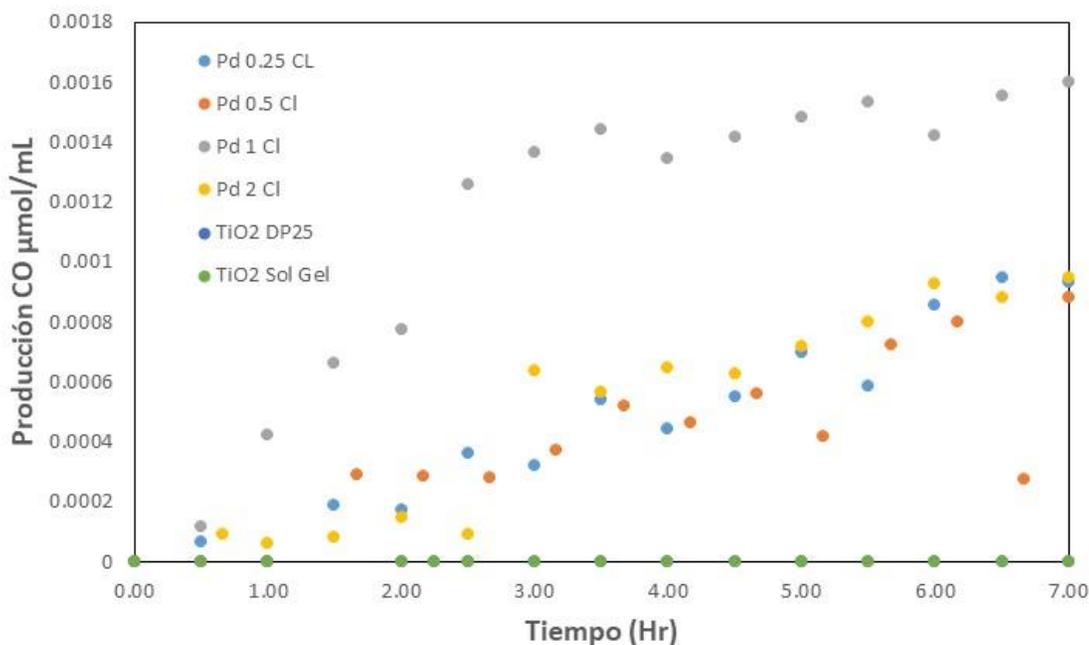


Figura 5.9 Perfiles de concentración de CO con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio PdCl₂ a diferente carga de metal.

Se observa que los catalizadores sin metal no reportan producción de CO, pero al agregar un porcentaje del 0.25% se aprecia una producción semejante a la del 0.5 % en Pd. Al aumentar a 1 % ocurre un incremento muy importante en la concentración de CO y entonces la presencia del paladio favorece la oxidación parcial hasta un porcentaje de 1% y cabe indicar que este catalizador permitió la mayor producción de Hidrógeno. Sin embargo, a una mayor carga de 2 %, ocurre un dramático descenso en la concentración que indica una fuerte inhibición por la alta carga de Pd.

En la Figura 5.10 se presentan los perfiles de concentración de CH₄ para los mismos catalizadores de la figura anterior.

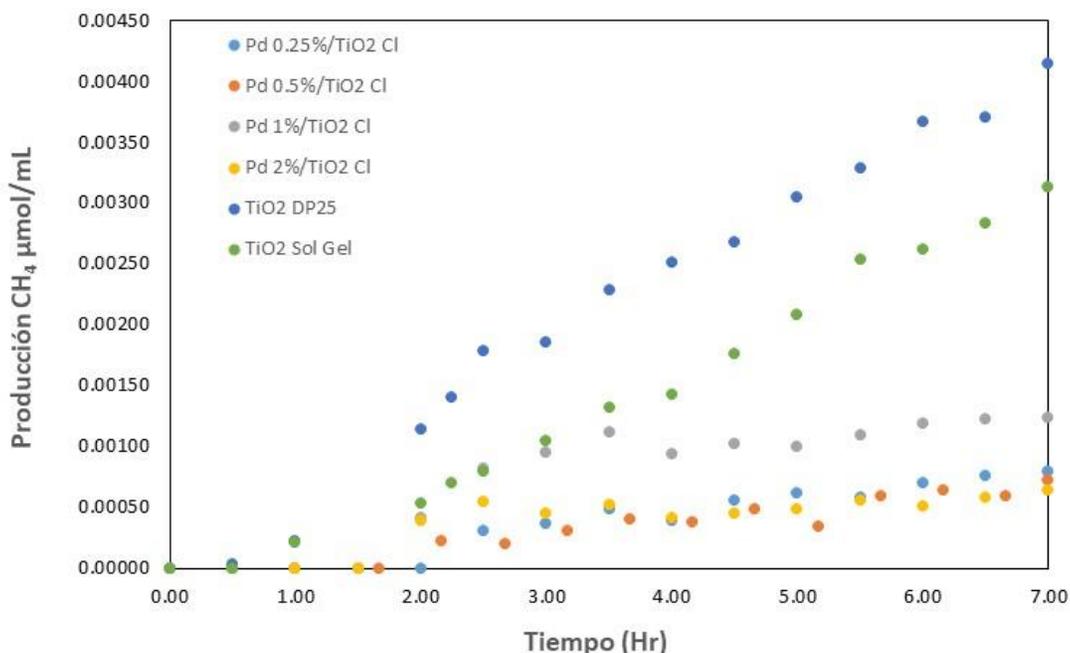


Figura 5.10 Perfiles de concentración de CH_4 con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio $PdCl_2$ con diferente carga metálica.

Se observa que los catalizadores sin paladio reportaron las mayores concentraciones con respecto a los que tienen paladio, donde el perfil correspondiente al TiO_2 DP25 reportó la máxima concentración. Esto indica que la ausencia de paladio favorece a la oxidación parcial. A su vez, la presencia del Paladio disminuye la producción de metano con un comportamiento irregular donde la máxima producción corresponde al 1% Pd.

A continuación, se discuten los resultados obtenidos de los diferentes productos con Pd n%/TiO₂ Cl a diferentes contenidos en peso (n= 0.25, 0.5, 1, 2%).

Tabla 5.3. Concentración de los compuestos H₂, CO, CO₂ y CH₄ y la relación H₂/CO obtenidas con los diferentes catalizadores de paladio con la sal precursora de PdCl₂.

Catalizador	H₂	CO	CO₂	CH₄	H₂/CO	RHI
Sol Gel	0.18	0	0.083	0.0031	-	2.17
TiO₂ DP25	0.15	0	0.13	0.0041	-	1.15
Pd 0.25%	0.206414	0.00093	0	0.0008	484.85	228.9
Pd 0.5%	0.4311312	0.0008837	0.068	0.000724	535.71	6.32
Pd 1%	0.7822	0.0016	0.022	0.001242	588.23	33.9
Pd 2%	0.08398	0.00095	0	0.000636	366.67	92.2

Se observa que la producción de hidrógeno se incrementa con la presencia del Pd, reportándose la máxima producción con el catalizador que contiene el 1 % de Pd y luego ocurre un dramático descenso al incrementar al 2% de Pd. Cabe resaltar que los catalizadores sin paladio están asociados con las menores concentraciones de H₂.

Con respecto al CO, los catalizadores sin paladio no lo producen y al incrementar de 0.25 a 1% de Pd la concentración aumenta, pero luego desciende con un posterior incremento al 2%.

El CO₂ es producido por los catalizadores sin paladio, donde el TiO₂ DP25 reporta las máximas concentraciones. A su vez la presencia de paladio en los catalizadores con 0.5 y 1% reportan concentraciones de CO₂ y de nuevo se manifiesta que el 2% de Pd inhibe la producción de CO₂ o lo que es equivalente, inhibe la oxidación total, mientras que la ausencia de paladio.

La producción máxima de metano se obtiene con el catalizador TiO₂ DP25 seguida del TiO₂ Sol-Gel y estas concentraciones son mayores con respecto a las reportadas con catalizadores que contienen paladio. La presencia del Paladio en el catalizador presenta un comportamiento irregular en las producciones de CH₄.

La relación H₂/CO aumenta con el porcentaje de Pd en el catalizador hasta un 1% y luego desciende para el 2%. Esto es congruente ya que es el mismo comportamiento del H₂.

Para los catalizadores sintetizados con cloro, la relación de la máxima concentración de hidrógeno a la máxima concentración del intermediario de mayor producción, se definirá como RHI. A continuación, se ilustra el cálculo para el catalizador Pd 0.25/TiO₂ Cl.

$$RHI = \frac{\text{Conc. maxima de Hidrógeno}}{\text{Conc maxima del intermediario de mayor producción}}$$
$$RHI = \frac{0.206 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3\text{h}}}{0.0009 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3\text{h}}} = 228.9$$

Haciendo el cálculo para los otros catalizadores el valor de RHI estuvo en el rango de 6 a 228.9, mientras que para los catalizadores sin paladio estuvo en el rango de 1.15 a 2.17. Lo anterior indica que el paladio favorece considerablemente la selectividad hacia la producción de hidrógeno y disminuye la producción de intermediarios. Los valores obtenidos se reportan en la columna 5 de la Tabla 5.3.

Una vez discutidos los resultados de los catalizadores sintetizados con la sal precursora de PdCl₂, se procederá a presentar y discutir los resultados de los catalizadores sintetizados con la sal precursora Paladio Acetil Acetonato (Pd ACAC).

5.2.3 Catalizadores de TiO₂ sintetizados con la Sal precursora de Pd ACAC, estudiando la variación de la carga de Pd.

En esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos con catalizadores de Paladio sintetizados con la sal precursora de Acetil Acetonato (ACAC), los cuales se enumeran a continuación: Pd 0.25%/TiO₂ AC, Pd 0.5%/TiO₂ AC, Pd 1%/TiO₂ AC, Pd 2%/TiO₂ AC.

La Figura 5.11 presenta el perfil de hidrógeno para el catalizador Pd 2%/TiO₂ AC.

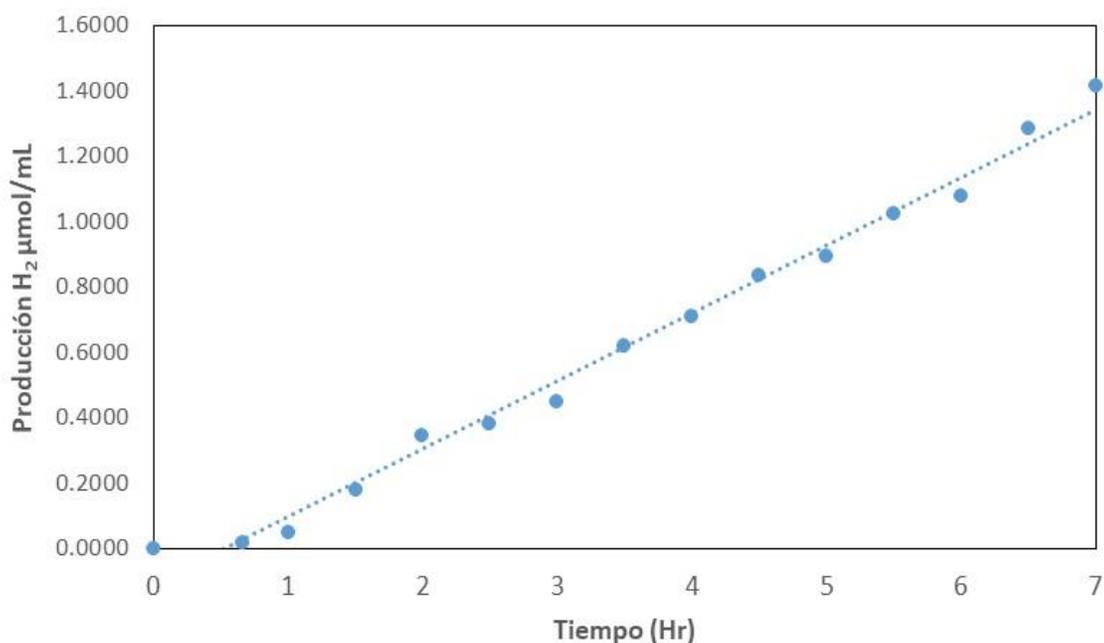


Figura 5.11 Perfil de concentración de hidrogeno con el catalizador Pd 2%/TiO₂ AC.

Se observa un comportamiento lineal, iniciando la producción de hidrógeno cuando se enciende la lámpara a los 30 minutos de iniciado el experimento. A las 7 horas se obtiene una concentración de 1.4 µmol. Las concentraciones de los intermediarios son relativamente muy pequeñas y por la escala de la gráfica no se distingue su comportamiento. Debido a ello sus perfiles se mostrarán en una gráfica aparte.

La Figura 5.12 reporta los perfiles de concentración de los gases CO, CO₂ y CH₄ obtenidos en el mismo experimento reportado en la figura anterior.

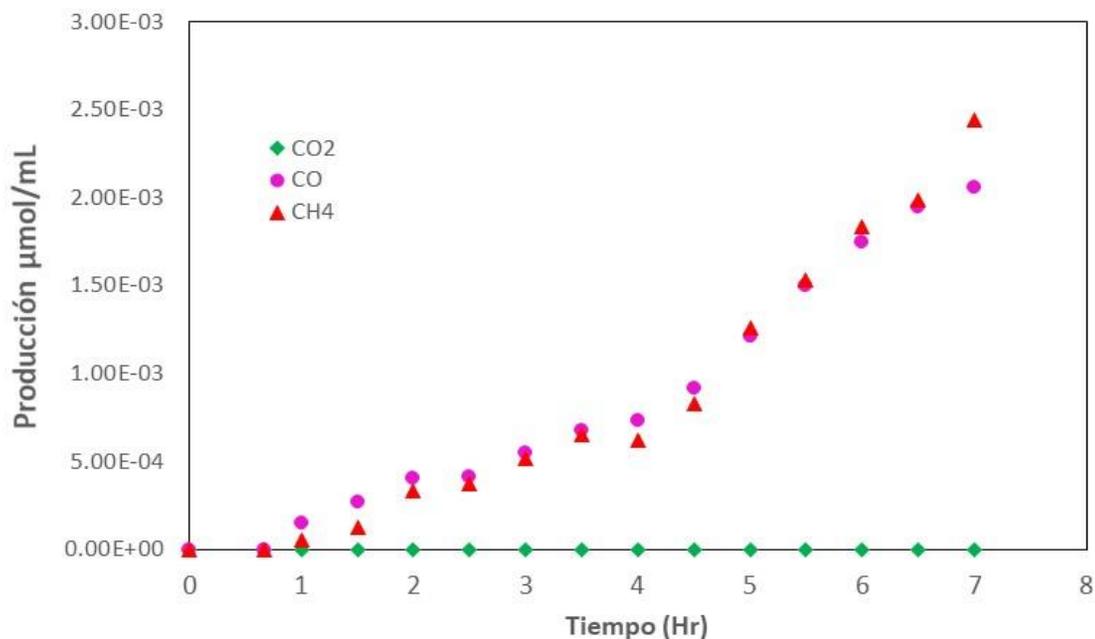


Figura 5.12 Perfiles de concentración de CO, CO₂ y CH₄ con el catalizador Pd 2%/TiO₂ AC.

Se observa un comportamiento semilineal y casi idéntico para los perfiles de CO y CH₄ y una producción nula de CO₂. Comparando los perfiles de hidrógeno Figura 5.11 con los perfiles de la Figura 5.12 se observa una gran diferencia en las magnitudes. Tal como se dijo, la concentración de hidrógeno a las 7 horas es 1.4 micromoles/mL, mientras que las de CO y CH₄ Figura 12 fueron 2.5E⁻³ y 2.3E⁻³ micromoles/mL respectivamente. Estos resultados indican que el catalizador paladio con una carga de 2% en peso permite producir principalmente hidrógeno, con una relación H₂/CO = 608.7.

Las **Figuras 5.13** y **5.14** presentan los perfiles de hidrógeno e intermediarios (CO, CO₂ y CH₄) para el catalizador Pd 0.25%/TiO₂ AC.

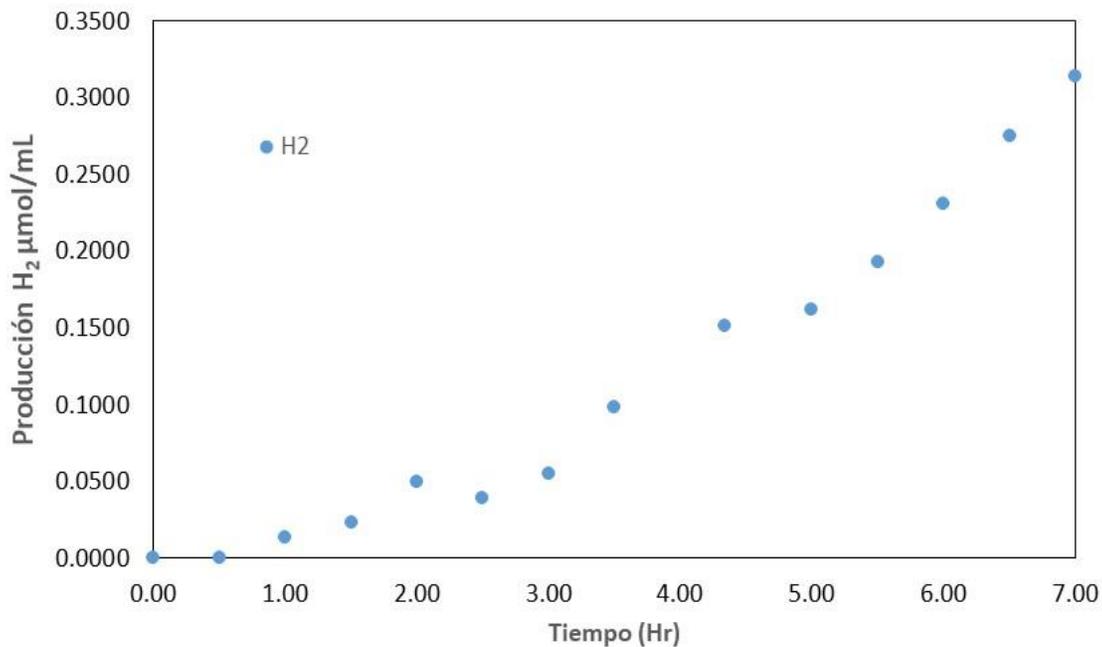


Figura 5.13 Perfil de concentración de hidrógeno con el catalizador Pd 0.25%/TiO₂ AC.

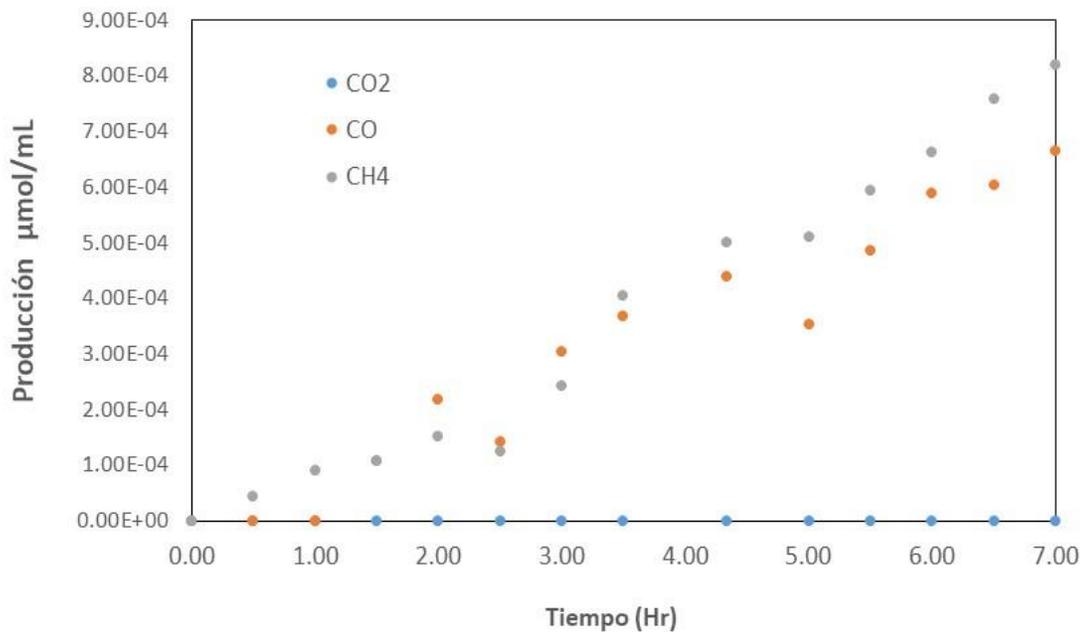


Figura 5.14 Perfiles de concentración de CO, CO₂ y CH₄ con el catalizador Pd 0.25%/TiO₂ AC.

Al igual que con el catalizador Pd 2%/TiO₂ AC, se observa un comportamiento lineal del perfil de hidrógeno con una concentración a las 7 horas de 0.32 µmol. No se

observa producción de CO_2 y las concentraciones de CH_4 y CO son 8E^{-4} y 6.5E^{-4} μmol respectivamente. La relación $\text{H}_2/\text{CO} = 2150.8$.

La Figura 5.15 compara los perfiles de hidrógeno obtenido con los fotocatalizadores preparados por Sol Gel sintetizados con la sal de Pd ACAC a diferentes cargas de Paladio: Pd 0.25%/TiO₂ AC, Pd 0.5%/TiO₂ AC, Pd 1%/TiO₂ AC, Pd 1.5%/TiO₂ AC, Pd 2%/TiO₂ AC, a un pH = 4.0.

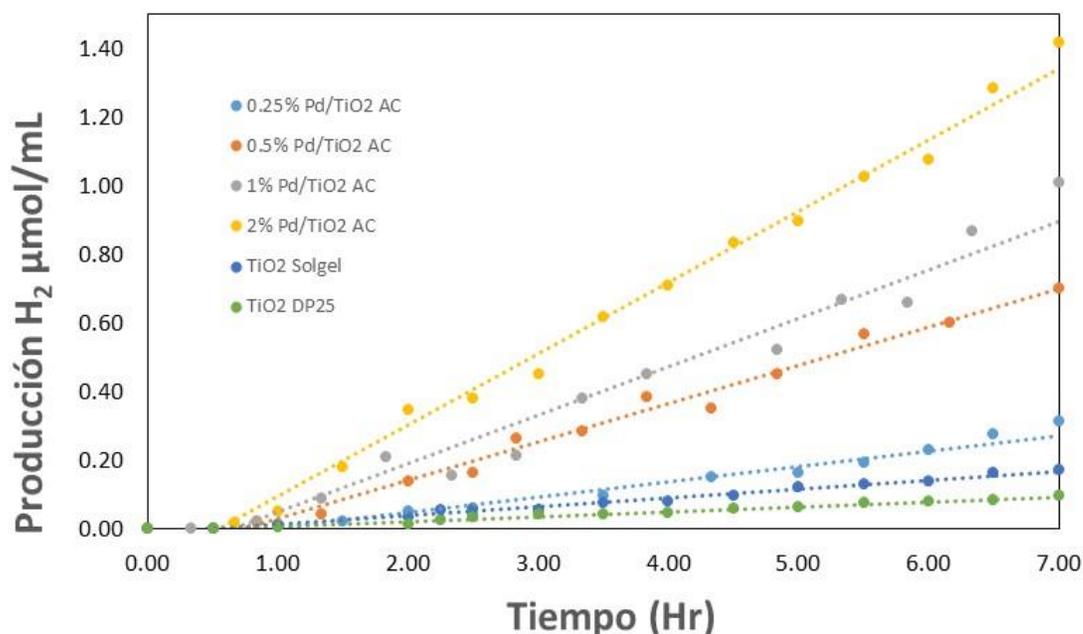


Figura 5.15 Producción de hidrógeno con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC.

De la Figura 5.15, se puede apreciar que la producción de hidrógeno aumenta con la presencia del paladio en el catalizador. Esta es una evidencia del efecto del paladio en este proceso, el cual puede actuar como un almacén de electrones que provienen de la banda de conducción del TiO₂, conocido como efecto antena. Por lo cual, la recombinación del par de cargas electrón/hueco se disminuyen y se optimiza su uso. Las máximas concentraciones fueron obtenidas con el catalizador Pd 2%/TiO₂ AC y la máxima concentración a las 7 horas de reacción fue de 1.4 μmol H₂/ mL.

En el tiempo de reacción de los experimentos, para todos los casos sin y con presencia de Pd, el perfil de concentración de hidrógeno tiene un comportamiento lineal, con una pendiente constante para cada catalizador, y esto es observado con el valor de pH de 4, donde se encuentran presentes protones provenientes de la disociación del agua, así como de la reacción de la molécula del agua sobre el catalizador.

Los dos perfiles con menores cantidades de hidrógeno corresponden a los catalizadores sin paladio, TiO₂ DP25 y TiO₂ Sol-Gel. Esto reafirma que la presencia del paladio tiene una gran influencia en la producción de hidrógeno. En este caso, en TiO₂ DP25 reporta las menores concentraciones.

La Figura 5.16 Compara los perfiles de CO obtenido con los fotocatalizadores preparados por Sol-Gel sintetizados con la sal de Pd ACAC a diferentes cargas de Paladio: Pd 0.25%/TiO₂ AC, Pd 0.5%/TiO₂ AC, Pd 1%/TiO₂ AC, Pd 2%/TiO₂ AC, a un pH = 4.0.

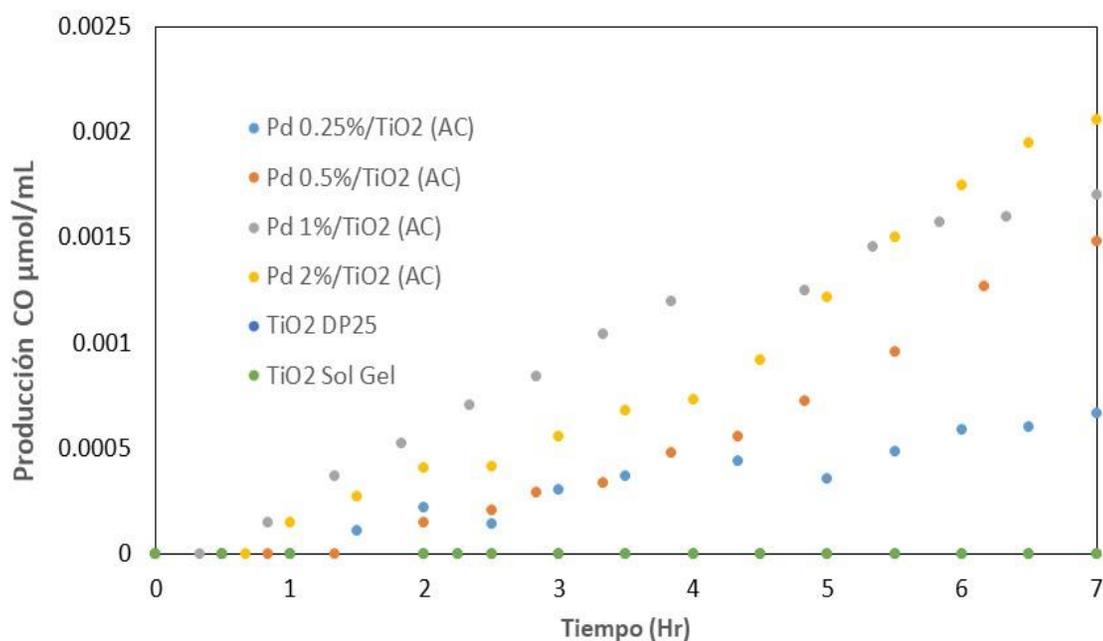


Figura 5.16 Perfiles de CO con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC.

En la Figura 5.16 se observa la nula producción de CO con los catalizadores sin paladio (TiO₂ Sol-Gel y TiO₂ DP25). Al agregar Pd en los catalizadores, se aprecia la producción de CO, incrementándose con las cargas (0.25, 0.5, 1 y 2%). El aumento en la producción de CO de 1 a 2% no indica una tendencia clara ya que al principio el perfil con 1% supera al perfil de 2% pero luego la tendencia a la alza disminuye y finalmente el perfil de 2% consigue los mayores valores.

Las relaciones H₂/CO para los catalizadores son como sigue: Pd 0.25%/TiO₂ AC (H₂/CO = 2150.8), Pd 0.5%/TiO₂ AC (H₂/CO = 535.71), Pd 1%/TiO₂ AC (H₂/CO = 588.23), Pd 2%/TiO₂ AC (H₂/CO = 608.7). Estos valores indican que la producción de CO se incrementa con la carga de Pd. Adicionalmente la producción de hidrógeno también se incrementa con la carga de Pd.

La Figura 5.17 compara los perfiles de CO₂ obtenido con los fotocatalizadores preparados por Sol Gel sintetizados con la sal de Pd ACAC a diferentes cargas de Paladio: Pd 0.25%/TiO₂ AC, Pd 0.5%/TiO₂ AC, Pd 1%/TiO₂ AC, Pd 2%/TiO₂ AC, a un pH = 4.0.

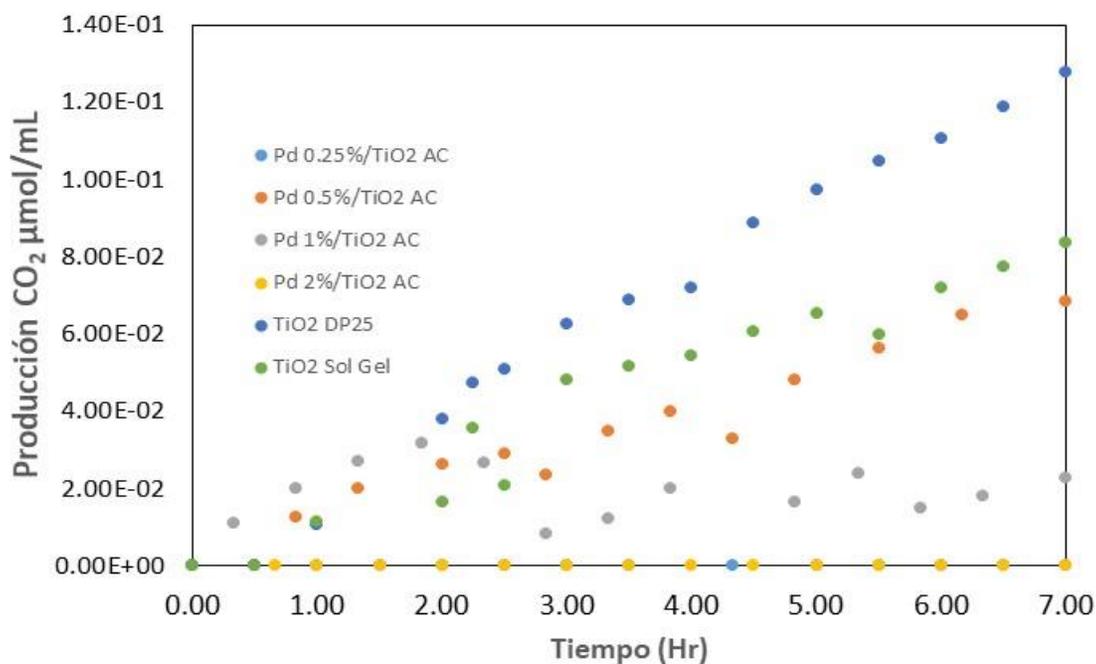


Figura 5.17 Perfiles de CO₂ con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC.

Se puede observar que, en ausencia de Paladio, se producen las mayores cantidades de CO_2 y el TiO_2 DP25 supera al TiO_2 Sol-Gel. Sin embargo, conforme se adiciona Pd en el catalizador la producción de CO_2 disminuye y para 2 % es prácticamente nula. La única excepción a esta regla fue con el catalizador con 0.25% de Pd. Al parecer en ausencia de Pd se favorece la oxidación total y el Pd la inhibe, lo cual es un resultado muy interesante ya que el paladio permite obtener productos intermedios que no se degradan completamente a CO_2 y ofrece la posibilidad de dirigir la selectividad hacia algún producto, particularmente el hidrógeno.

La Figura 5.18 Compara los perfiles de CH_4 obtenidos con los fotocatalizadores preparados por Sol Gel sintetizados con la sal de Pd ACAC a diferentes cargas de Paladio: Pd 0.25%/TiO₂ AC, Pd 0.5%/TiO₂ AC, Pd 1%/TiO₂ AC, Pd 1.5%/TiO₂ AC, Pd 2%/TiO₂ AC, a un pH = 4.0.

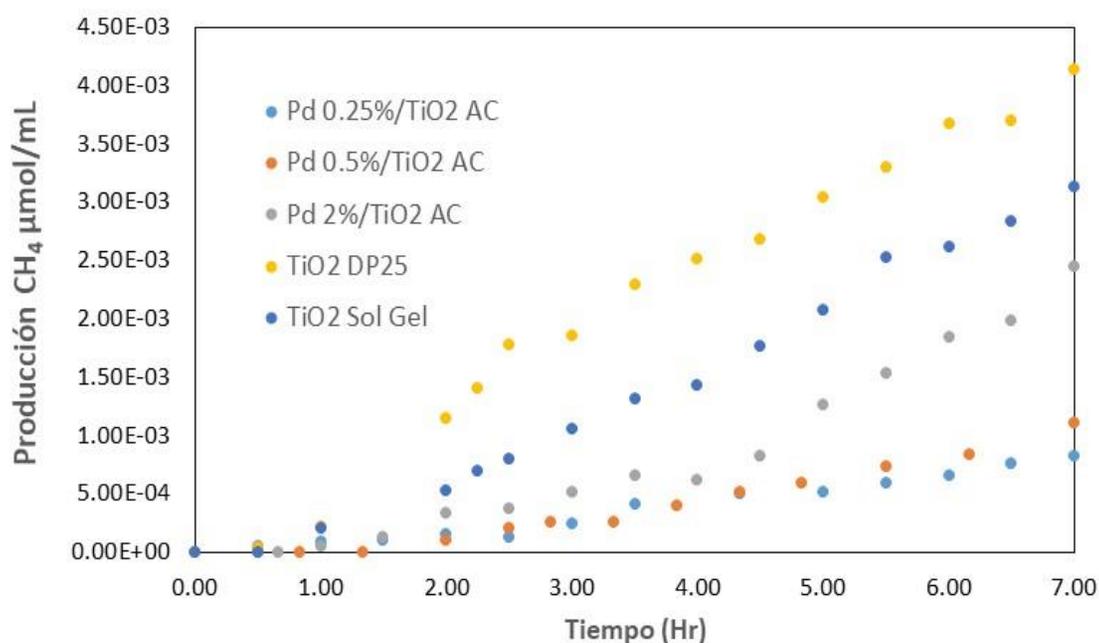


Figura 5.18 Perfiles de CH_4 con catalizadores por sol-gel, usando el precursor de Paladio ACAC.

Se observa en la Figura 5.18 que la mayor producción de CH_4 se obtiene con el catalizador TiO_2 DP25 (0.00414 μmol a 7 h) seguida de catalizador TiO_2 Sol-Gel

(0.00313 μmol a 7 h). Es importante resaltar que una pequeña adición de Paladio, Pd 0.25%/TiO₂ AC disminuye la producción de metano hasta (8.19E⁻⁴ μmol a 7 h). Posteriores incrementos en el porcentaje de paladio favorecen la producción de CH₄. Al parecer pequeños porcentajes de paladio inhiben la producción de Metano.

La Tabla 5.4 presenta un resumen de las concentraciones de cada compuesto obtenidas a las 7 horas.

Tabla 5.4 Concentración de los compuestos H₂, CO, CO₂ y CH₄ y la relación H₂/CO obtenidas con los diferentes catalizadores de paladio con la sal precursora de ACAC.

Catalizador	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO	RHI
Sol Gel	0.18	0	0.083	0.00313		
TiO ₂ DP25	0.9	0	0.13	0.00414		
Pd 0.25%	0.32	0.00066	0	8.19E-04	484.85	390.7
Pd 0.5%	0.70	0.0014	0.038	0.0011111	535.71	18.42
Pd 1%	1.0	0.0017	0.022	-	588.23	45.45
Pd 2%	1.4	0.0021	0	0.00244588	666.67	583.3

De acuerdo con la tabla el efecto del Paladio es distinto con cada compuesto. Para el Hidrógeno, Monóxido de Carbono y Metano, la producción se incrementa con la carga de Paladio. En el caso del CO₂ se localiza una máxima producción para el catalizador Pd 0.5%/TiO₂ AC. Sin embargo, para el metano los catalizadores sin paladio reportaron mayores concentraciones con respecto a los que usaron paladio. Lo más importante es que el paladio favorece la producción de hidrógeno y aún para las cargas más pequeñas ésta es mayor que aquella de los catalizadores sin paladio. La relación H₂/CO también se favorece con el incremento de la carga de paladio, y el rango es mayor para los catalizadores sintetizados con ACAC comparado con aquellos preparados con PdCl₂.

Para el catalizador sintetizado con la sal de ACAC Pd 0.25/TiO₂ AC, se calculó el RHI de la siguiente manera:

$$RHI = \frac{\text{Conc. maxima de Hidrógeno}}{\text{Conc maxima del intermediario de mayor producción}}$$

$$RHI = \frac{0.32 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3\text{h}}}{0.000819 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3\text{h}}} = 390.7$$

Haciendo el cálculo para los otros catalizadores el valor de RHI estuvo en el rango de 18.42 a 583.33. Para los catalizadores sin paladio estuvo en el rango de 1.15 a 2.17, tal como ya se indicó en la sección de los catalizadores sintetizados con PdCl₂. Lo anterior puede significar que el paladio favorece considerablemente la selectividad hacia la producción de hidrógeno y disminuye la producción de intermediarios. Los valores obtenidos se reportan en la columna 5 de la Tabla 5.5.

Comparando las relaciones RHI, para los catalizadores sintetizados con PdCl₂ el rango fue de 6 a 228.9 y para aquellos sintetizados con la sal de ACAC el rango fue de 18.42 a 583.33.

Tabla 5.5. RHI para los diversos catalizadores

Catalizador	RHI para PdCl ₂	RHI para ACAC	C. de H ₂ con PdCl ₂	C. de H ₂ con ACAC
TiO ₂ DP25	2.17 (s/sal)	2.17 (s/sal)	0.18 (s/sal)	0.18 (s/sal)
TiO ₂ Sol Gel	1.15 (s/sal)	1.15 (s/sal)	0.15 (s/sal)	0.15 (s/sal)
Pd 0.25 TiO ₂	228.9	390.7	0.206	0.32
Pd 0.5 TiO ₂	6.32	18.42	0.43	0.70
Pd 1 TiO ₂	33.9	45.45	0.78	1.0
Pd 2 TiO ₂	92.2	583.3	0.084	1.4

Se observa que los catalizadores sintetizados con sales de paladio promueven más la producción de hidrógeno y su selectividad, comparados con aquellos

catalizadores que no usan paladio. A su vez, la sal de ACAC favorece más la producción de hidrógeno y su selectividad, con respecto a la sal de PdCl_2 .

En la siguiente sección se discuten los resultados obtenidos con la variación del pH en los experimentos con el catalizador $\text{Pd } 2\%/\text{TiO}_2 \text{ AC}$, el cual obtuvo los mejores resultados una vez que se hizo un estudio del efecto de la carga del paladio.

5.2.4. Efecto del pH en los experimentos con $\text{Pd } 2\%/\text{TiO}_2 \text{ AC}$.

En esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos con el catalizador que mayor producción obtuvo hasta ahorita $\text{Pd } 2\%/\text{TiO}_2 \text{ AC}$ y se variara el pH de la suspensión del experimento.

En la Figura 5.19 se comparan los perfiles de concentración de hidrógeno obtenidos de los experimentos realizados con $\text{Pd } 2\%/\text{TiO}_2 \text{ AC}$ y usando los valores de pH de 3, 4, 5.5 y 7.

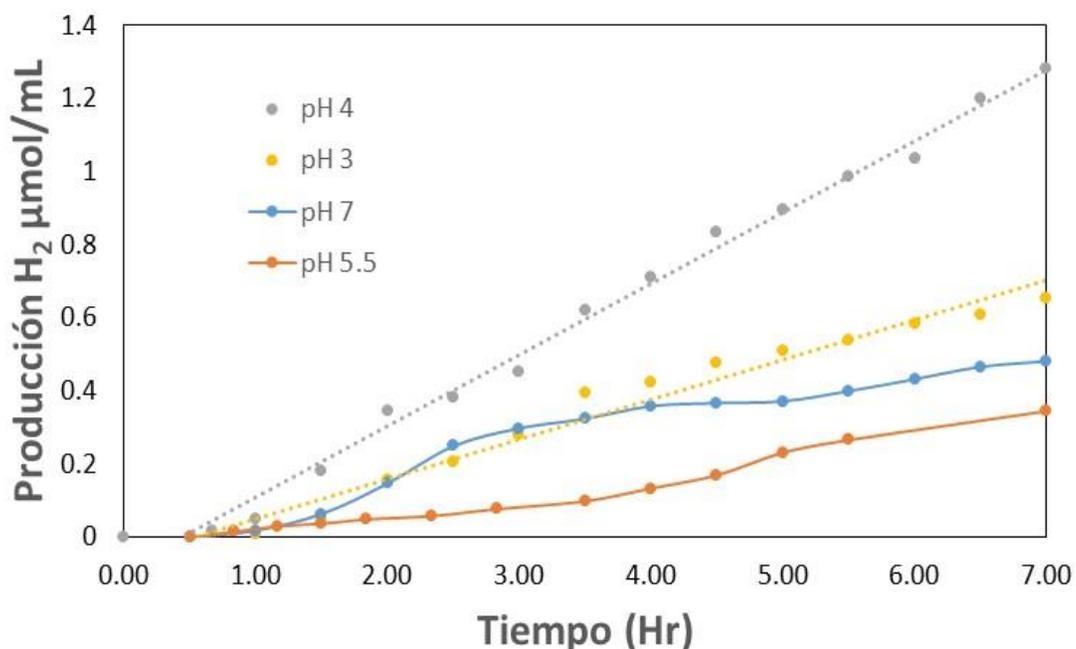


Figura 5.19 Perfiles de concentración de hidrogeno de los experimentos con $\text{Pd } 2\%/\text{TiO}_2 \text{ AC}$ y usando los valores de pH de 3, 4, 5.5 y 7.

Se observa que un incremento en el pH de 3 a 4 tiene una influencia positiva en la producción de hidrógeno, al parecer este pH = 4 es un valor óptimo ya que posteriores incrementos en el pH tienen un efecto negativo, ya que las concentraciones disminuyen. Se registra un comportamiento anormal en los perfiles de pH = 5.5 y 7. A valores de pH mayores a 10 no se obtuvo producción de hidrógeno (éste perfil no se muestra en la figura).

Probablemente la razón del incremento en la producción de hidrógeno al modificar el pH de 3 (concentración de iones $H^+=1E^{-3}$ M) a 4 (concentración de $H^+=1E^{-4}$ M) se debe a que a pH=3 el sistema probablemente se encuentra saturado de protones y esto inhibe la reacción. A pH básicos, existe deficiencia de protones y esto reduce la velocidad de reacción.

La Figura 5.20 reporta los perfiles de concentración de CO para los diferentes valores de pH.

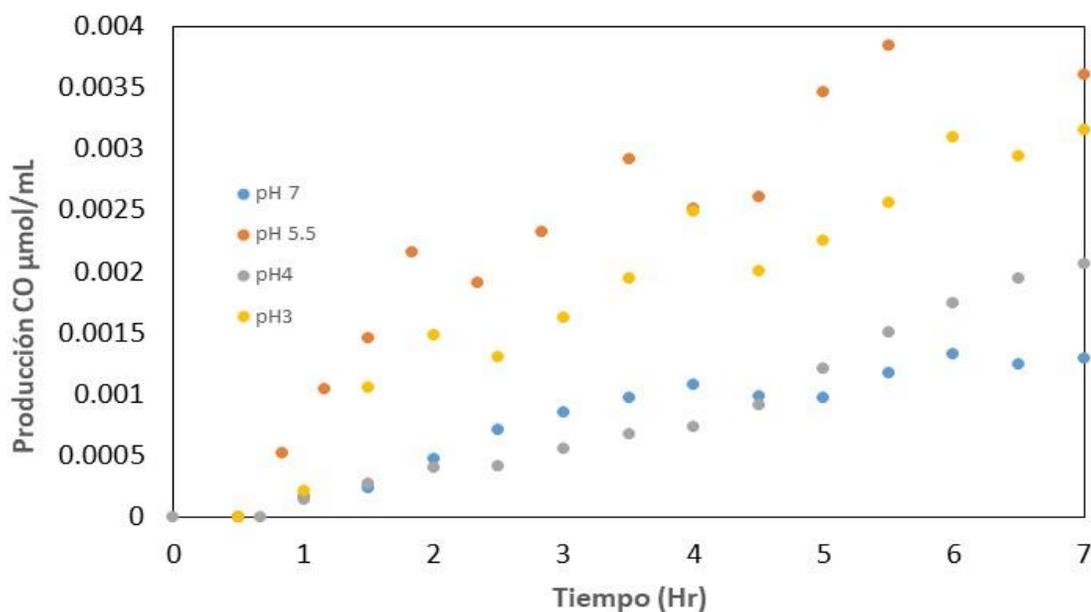


Figura 5.20. Perfiles de concentración de CO para los diferentes valores de pH.

Se observa que la máxima concentración obtenida es de $0.004 \mu\text{mL}$, mientras que la máxima obtenida para el hidrogeno es de $1.4 \mu\text{mL}$. Entonces la relación de H_2/CO es de 350. Ciertamente el efecto del pH en los perfiles de CO no tiene una tendencia definida, más bien oscilatoria.

La producción de CO_2 es prácticamente nula para todos los casos (no se reporta la figura) y entonces no ocurre oxidación total, pero si oxidación parcial dada la presencia del CO.

La Figura 5.21 reporta los perfiles de concentración de CH_4 para los diferentes valores de pH.

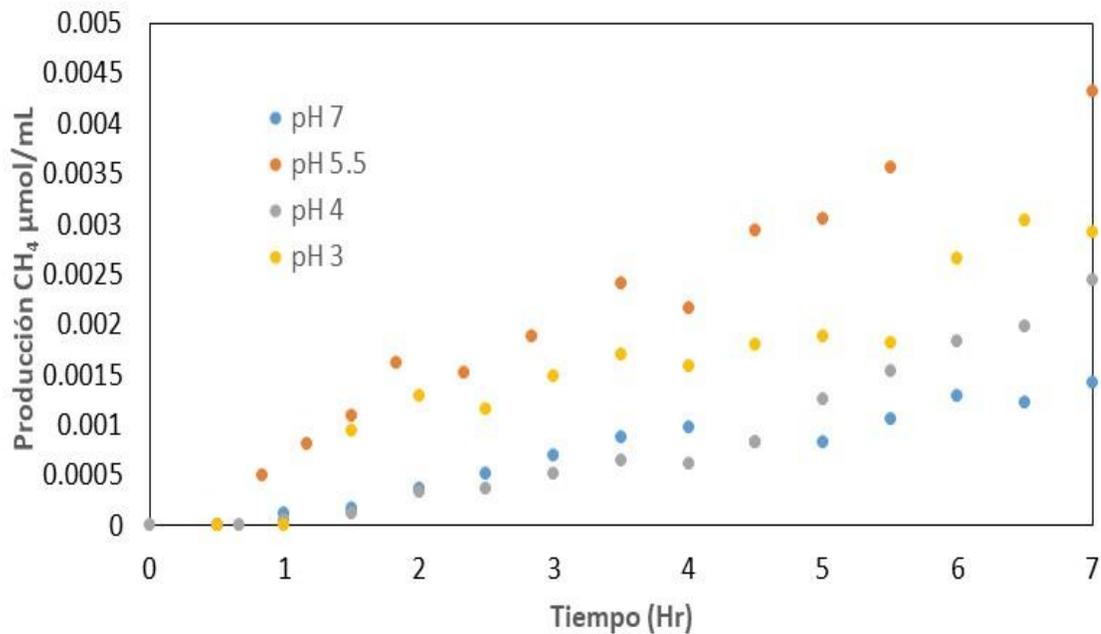


Figura 5.21 Perfiles de concentración de CH_4 para los diferentes valores de pH.

Se observa que la máxima concentración de CH_4 es $0.0045 \mu\text{mL}$ y que el comportamiento oscilatorio de los perfiles es similar al de los perfiles de CO.

5.3 Balances de iones H^+ e influencia del pH en la producción de hidrógeno.

La justificación matemática de por qué el pH de alrededor de 4 es el conjunto de valores óptimos de pH la proporciona *Escobedo tesis*, y a continuación se reporta una descripción detallada del procedimiento algebraico y cómo las ecuaciones resultantes se aplican y se adaptan a nuestro caso:

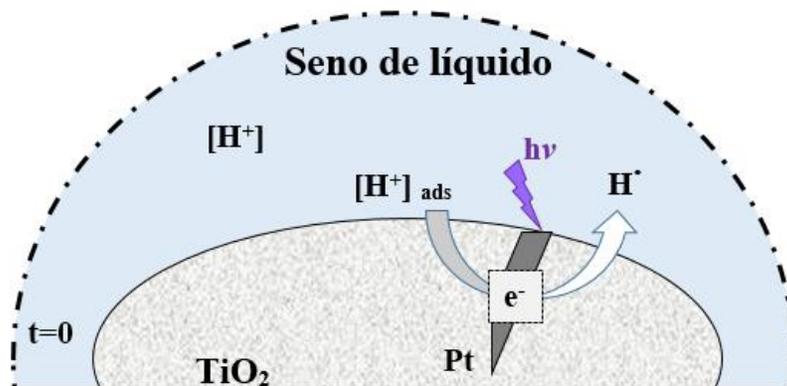
A tiempo $t=0$ no hay irradiación y bajo esas condiciones $[H^+]$ y $[H^+]_{ads}$ están en equilibrio como se muestra en la siguiente ecuación:

$$K[H^+] = [H^+]_{ads}$$

K = constante de equilibrio de adsorción.

$[H^+]$ = iones de hidrógeno.

$[H^+]_{ads}$ = iones de hidrógeno adsorbidos.



Tan pronto como la lámpara es encendida, se aplica el siguiente balance:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Transferencia} \\ \text{de iones } H^+ \text{ desde} \\ \text{el líquido hasta} \\ \text{la superficie del} \\ \text{catalizador} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{reacción de los} \\ \text{iones } H^+ \text{ con el} \\ \text{electron.} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{iones } H^+ \end{array} \right\}$$

En términos matemáticos, este balance se representa por la siguiente ecuación:

$$k_f a_v \frac{1}{\rho_{cat}} \omega V_L \{[H^+] - [H^+]_{ads}\} = k_r \omega V_L [e^-][H^+]_{ads} + V_L \frac{d[H^+]_{ads}}{dt}$$

Donde:

k_f = Coeficiente de transporte de masa de los iones en la capa externa a la partícula catalítica.

a_v = Relación de área/volumen de la partícula suponiendo que es esférica

$$a_v = \frac{\text{area de la esfera}}{\text{volumen de la esfera}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{2r} = \frac{6}{d_p}$$

d_p = diametro de partícula del aglomerado

ρ_{cat} = densidad del catalizador

W_{cat} = peso de catalizador alimentado al reactor

V_L = volumen del liquido

V_g = volumen del gas en el tanque

k_r = constante de reacción

$$\omega = \frac{W_{cat}}{V_L} = \frac{\text{peso del catalizador}}{\text{litro}}$$

Dividiendo entre V_L , tenemos:

$$\frac{k_f a_v W_{cat}}{\rho_{cat} V_L} \{[H^+] - [H^+]_{ads}\} = \frac{k_r W_{cat}}{V_L} [e^-][H^+]_{ads} + \frac{d[H^+]_{ads}}{dt}$$

y

$$K \frac{d[H^+]_{ads}^*}{dt} = \frac{k_f a_v W_{cat}}{\rho_{cat} V_L} \{[H^+] - [H^+]_{ads}\} - \frac{k_r W_{cat} K}{V_L} [e^-][H^+]^*$$

Donde,

$$\alpha = \frac{k_f a_v W_{cat}}{\rho_{cat} V_L} \quad \beta = \frac{k_r W_{cat} K [e^-]}{V_L}$$

Así,

$$K \frac{d[H^+]_{ads}^*}{dt} = \{\alpha[H^+] - (\alpha - \beta)[H^+]^*\}$$

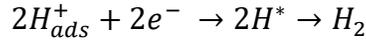
Para que la producción de hidrógeno proceda como un proceso constante, se debe aplicar lo siguiente,

$$\frac{d[H^+]_{ads}}{dt} \approx 0 \text{ y } [H^+] \text{ muy cercano a } [H^+]^*$$

Para conseguir esto $\alpha \gg \beta$

$$\frac{\beta|_{t \rightarrow 0}}{\alpha} = \frac{\frac{k_r W_{cat} K [e^-]}{V_L} [H^+]}{\frac{k_f a_v W_{cat}}{\rho_{cat} V_L} [H^+]} \ll 1$$

Considerando que,



Luego, en tiempos de irradiación cercanos a cero, se deduce que:

$$\frac{\beta|_{t \rightarrow 0}}{\alpha} = \frac{\frac{2dN_{H_2}}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} V_g}{\frac{k_f a_v W_{cat} V_L}{V_L \rho_{cat}} [H^+]} \ll 1$$

Por otra parte, y teniendo en cuenta que los diversos parámetros implicados en el caso de nuestro estudio podrían estimarse cuando se usa nuestro catalizador 2 % en peso de Paladio sobre Semiconductor TiO₂ sintetizado con Sal precursora ACAC Pd, se aplica lo siguiente:

Debido a que el tamaño de aglomerado para el catalizador Sol Gel de una micra corresponde al rango de tamaños de aglomerado de diversos tipos de TiO₂ tal cómo se reporta en Salices et al. 2002 ^[64].

$$d_p = 1 \times 10^{-6} \text{m} = 1 \times 10^{-4} \text{cm}$$

$$a_v = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{2r} = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{1 \times 10^{-4} \text{cm}} = 60000 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3};$$

Suponga una partícula de TiO_2 que recibe iones de $[\text{H}^+]$ sobre su superficie, los cuales se absorben y posteriormente reaccionan. Suponga que el agua está estancada, el vector velocidad $\vec{v} = 0$, estado estacionario y que no ocurre reacción. El balance general de masa es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_0 \nabla C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A$$

Como:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0; \text{ por ser estado estacionario.}$$

$$v_0 \nabla C_A = 0; \text{ ya que } v_0 = 0$$

$$R_A = 0; \text{ No hay reacción}$$

Resulta:

$$D_{AB} \nabla^2 C_A = 0$$

$$\nabla^2 C_A = 0$$

En coordenadas esféricas, suponiendo simetría esférica:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0$$

Integrando:

$$\int d \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = \int 0 \, dr$$

$$r^2 \frac{dC_A}{dr} = a$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{a}{r^2}$$

$$dC_A = \left(\frac{a}{r^2}\right) dr = ar^{-2} dr$$

Integrando:

$$C_A = \frac{ar^{-1}}{-1} + b = -\frac{a}{r} + b$$

Recordar que para un gas ideal rodeando la esfera: $C = \frac{P}{R_G T}$

Las condiciones de frontera son:

$$C_A = \frac{P}{R_G T} = C_R \quad a \quad r = R$$

$$a \quad r = \infty, C_A = 0$$

Sustituyendo:

$$a \quad r = \infty, C_A = 0$$

$$C_A = -\frac{a}{r} + b$$

$$0 = -\frac{a}{\infty} + b = -0 + b$$

$$b = 0$$

Entonces:

$$C_A = -\frac{a}{r} + 0 = -\frac{a}{r}$$

Sustituyendo condición de frontera, $C_A = C_R$ a $r = R$

$$C_R = -\frac{a}{R}; \quad a = -C_R R$$

Sustituyendo:

$$C_A = -\frac{a}{r} = -\frac{-C_R R}{r}$$

$$C_A = \frac{RC_R}{r}$$

La velocidad de transferencia de masa de los iones H^+ hacia la superficie es calculada usando el componente radial del flujo en la superficie de la partícula.

$$N_{A,r}|_R = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_R$$

Note que ignoramos la convección afuera de la partícula, debido a que el fluido está estancado.

$$X_A(N_{A,r} + N_{B,r}) = 0$$

Entonces,

$$N_A|_R = -D_{AB} \left. \frac{d}{dr} \left(\frac{RC_R}{r} \right) \right|_R = -D_{AB} RC_R \left. \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \right) \right|_R$$

Derivando:

$$N_A|_R = -D_{AB} RC_R \left. \left(\frac{-1}{r^2} \right) \right|_R$$

Evaluando en R,

$$N_A = -D_{AB} RC_R \left(\frac{-1}{R^2} \right) = \frac{D_{AB} C_R}{R}$$

Definimos el coeficiente de transferencia de masa k como la constante de proporcionalidad entre el flujo y la diferencia de concentraciones entre superficie y alrededores.

$$N_A = k\Delta C = k(C_R - 0) = k C_R$$

$$k = \frac{N_A}{C_R} = \frac{\frac{D_{AB} C_R}{R}}{C_R} = \frac{D_{AB}}{R}$$

$$k = \frac{D_{AB}}{R} = \frac{2D_{AB}}{2R}$$

$$k = \frac{2D_{AB}}{d_p}$$

Sustituyendo valores, obtenemos lo siguiente:

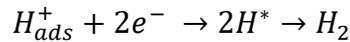
$$k_f = \frac{2 * D_{H_2}}{d_p} = \frac{2(4.50 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s})}{1 \times 10^{-4} cm} = 0.9 \frac{cm}{s}$$

Se usaron 1 g de catalizador en 6.5 L (6500 cm^3)

$$V_L = 6500 \text{ cm}^3$$

$$\omega = \frac{W_{cat}}{V_L} = \frac{1 \text{ g}}{6500 \text{ cm}^3} = 0.00015 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Considerando que,



Recordando que:

$$\frac{r_{H_{ads}^+}}{2} = \frac{r_{H_2}}{1}$$

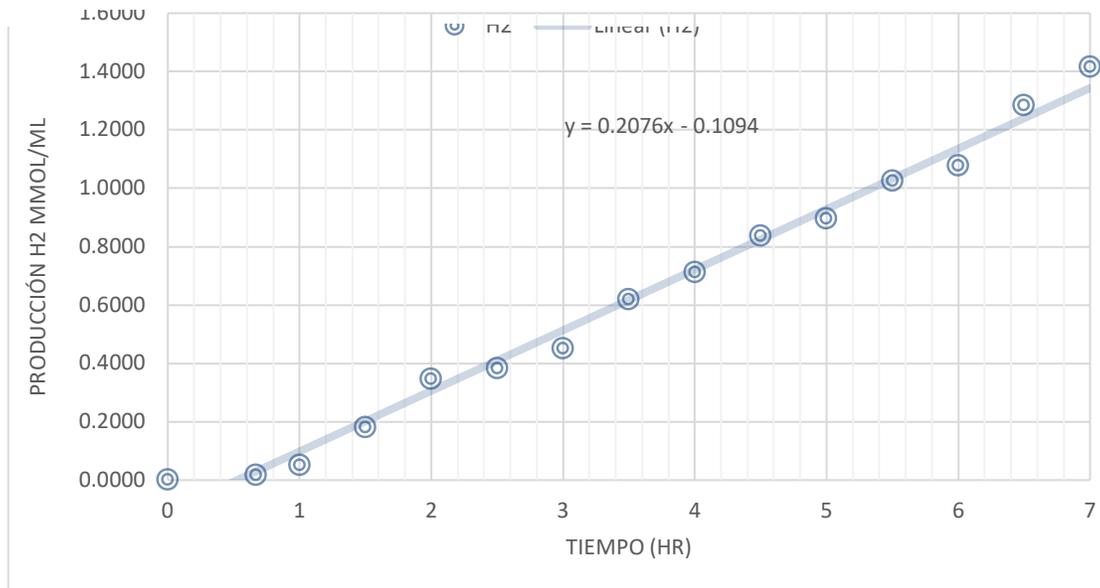
$$r_{H_{ads}^+} = 2r_{H_2} = \left. \frac{2dN_{H_2}}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}$$

De la Figura 5.11. Se encuentra la pendiente que corresponde a:

$$\frac{2dN_{H_2}}{dt} = 0.2076 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ h}},$$

$$0.2076 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ h}} \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 5.76 \times 10^{-5} \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}}$$

$$\frac{2dN_{H_2}}{dt} = 2 \left(5.76 \times 10^{-5} \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right) = 1.15 \times 10^{-4} \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}}$$



La densidad del catalizador del catálogo Sigma Aldrich para el TiO₂ DP25 y el valor es:

$\rho_{cat} = 4.23 \frac{g}{cm^3}$ y se considera que este valor puede asignarse al catalizador preparado por Sol Gel con algún porcentaje de error ya que no se midió la densidad experimentalmente.

Para calcular la concentración de iones hidrógeno en el agua a cualquier valor de pH se parte de la definición de pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

Concretamente para pH= 4,

$$4 = -\log_{10}[H^+] = \log_{10}[H^+]^{-1} = \log_{10} \left[\frac{1}{[H^+]} \right]$$

$$10^4 = \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{1}{10^4} = 1 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

Sustituyendo los valores anteriores para el pH = 4, en la relación $\frac{\beta}{\alpha}$:

$$\frac{\beta|_{t \rightarrow 0}}{\alpha} = \frac{\left. \frac{2dN_{H_2}}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} V_g}{\frac{k_f a_v W_{cat}}{\rho_{cat}} [H^+]} \ll 1$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\left(1.15 \times 10^{-4} \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}\right) (4610 \text{cm}^3)}{\frac{0.96 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \left(60000 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}\right) (1 \text{g})}{4.23 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} [H^+] \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)} = \frac{\left(3.89 \times 10^{-5} \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)}{[H^+] \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)} \ll 1$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\left(3.89 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)}{[H^+] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \ll 1$$

Para pH=4, $[H^+] = 1 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Sustituyendo:

$$\frac{\beta}{\alpha} = 0.389 < 1$$

De esta forma se cumple que la expresión de β que involucra a la velocidad de reacción es menor que la expresión de α que contiene la expresión de transporte de masa, y entonces el transporte de masa es relativamente más rápido y la velocidad de reacción es lenta, por lo tanto, se considera como el paso controlante. Lo anterior ocurre para pH ácidos inferiores a 4.

Para pH=5, la $[H^+] = 1 \times 10^{-5}$, sustituyendo valores, se obtiene:

$$\frac{\beta}{\alpha} = 3.89 > 1$$

Y ahora se invierte el proceso de tal manera que controla el transporte de masa. Por lo anterior a pH inferiores a 4 el transporte de iones en la capa límite se favorece e incrementa la velocidad de reacción. Y esto es corroborado por los datos experimentales.

5.4 Predicción de la producción de hidrógeno y su transporte en las fases líquido y gas.

El hidrógeno molecular se produce sobre la superficie de la partícula catalítica. Para ello, los protones se encuentran en la fase líquida, deben atravesar una resistencia al transporte de masa en la capa límite que rodea a la partícula catalítica. Se efectúa un balance de protones en un elemento diferencial de volumen, se deduce la ecuación diferencial que describe el cambio de la fracción molar de protones, se resuelve y usando las condiciones de frontera apropiadas se encuentra el perfil de fracción mol de protones, el cual es usado para encontrar la ecuación del flujo molar de protones en el borde de la capa límite.

Usando la estequiometría, se establece una relación entre el flujo molar de los protones y del hidrógeno molecular en el borde de la capa límite. Se determina el transporte del hidrógeno en la fase líquida hacia la interfase líquido-gas (Agua-Nitrógeno). Se usa una curva de equilibrio para relacionar a las concentraciones de hidrógeno en el agua y en el nitrógeno. Luego se calcula el transporte en el nitrógeno y la concentración del hidrógeno en la fase gas, la cual es comparada con la concentración reportada por el aparato de cromatografía de gases. A continuación, se reportan los cálculos realizados.

Como se muestra en la Figura 5.22 el hidrógeno se produce sobre la superficie de un catalizador inmerso en una fase líquida de acuerdo a la reacción.

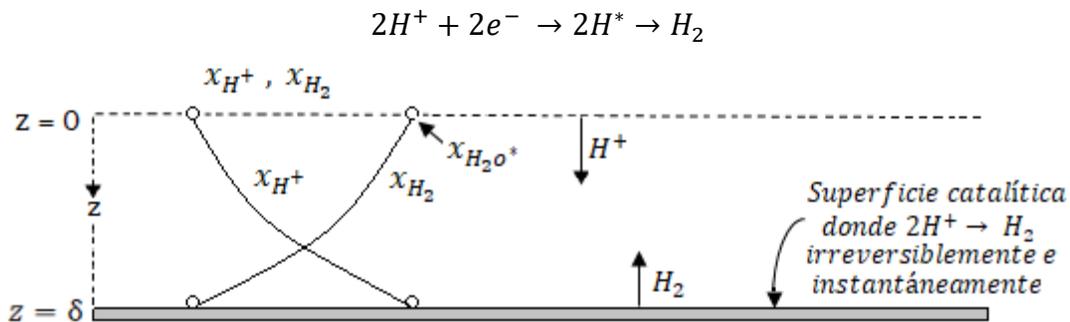


Figura 5.22. Representación idealizada (o "modelo") de la difusión cerca de la superficie de una partícula catalítica.

Realizando un balance de masa para el protón H^+ en torno al elemento diferencial de volumen. Debido a la estequiometria

$$N_{H_2} = -\frac{1}{2}N_{H^+}$$

Analizar la ley de Fick que contempla la difusión y convección en el interior de la capa limite.

$$N_{AZ} = -CD_{AB} \frac{\partial X_A}{\partial Z} + X_A(N_{AZ} + N_{BZ})$$

Se sabe que el reactor contiene en la fase acuosa a los protones H_2 , H^+ , CH_4 , CO , CO_2 , etc. Y en realidad es un sistema multicomponente. Sin embargo, los compuestos CH_4 , CO , CO_2 se consideran trazas y por razones de simplificar el modelo no se consideraran en este análisis y únicamente se tomaran en cuenta al H^+ y al H_2 .

$$N_{H^+} = -CD_{H^+-H_2} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} + X_{H^+}(N_{H^+} + N_{H_2})$$

Recordando

$$N_{H_2} = -\frac{1}{2}N_{H^+}$$

$$N_{H^+} = -CD_{H^+-H_2} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} + X_{H^+} \left(N_{H^+} - \frac{1}{2}N_{H^+} \right)$$

$$N_{H^+} = -CD_{H^+-H_2} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} + \frac{1}{2}X_{H^+}N_{H^+}$$

$$N_{H^+} \left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+} \right) = -CD_{H^+-H_2} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z}$$

Entonces, el balance de H^+ en el momento diferencial queda expresado como:

$$N_{H^+} = - \frac{CD_{H^+-H_2}}{\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right)} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z}$$

Por otro lado, tenemos que,

$$(AN_{H^+})|_Z - (AN_{H^+})|_{Z+\Delta Z} = 0$$

$$A[N_{H^+}|_Z - N_{H^+}|_{Z+\Delta Z}] = 0$$

Dividir entre $A\Delta Z$

$$\frac{N_{H^+}|_Z - N_{H^+}|_{Z+\Delta Z}}{\Delta Z} = 0$$

Tomar el límite $\Delta Z \rightarrow 0$

$$-\frac{dN_{H^+}}{dZ} = 0 \quad ; \quad \frac{dN_{H^+}}{dZ} = 0$$

Sustituir N_{H^+}

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{CD_{H^+-H_2}}{\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right)} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} \right) = 0$$

$CD_{H^+-H_2} = \text{constante}$

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right)} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} \right) = 0$$

Integrar

$$\int d \left(\frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right)} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} \right) = \int 0 dZ$$

$$\frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right)} \frac{\partial X_{H^+}}{\partial Z} = K_1$$

$$\frac{\partial X_{H^+}}{\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right)} = K_1 \partial Z$$

Integrar.

$$U = 1 - \frac{1}{2}X_{H^+} \quad dU = -\frac{1}{2}dX_{H^+}$$

$$dX_{H^+} = -2dU$$

$$\int -\frac{2dU}{U} = \int K_1 dZ + K_2$$

$$-2\ln U = K_1 Z + K_2$$

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = K_1 Z + K_2 \quad \text{Solución general.}$$

Usar las condiciones de frontera,

$$Z = 0, X_{H^+} = X_{H_0^+}$$

$$Z = \delta, X_{H^+} = 0$$

Sustituir en la solución general la condición; $Z = 0, X_{H^+} = X_{H_0^+}$

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right) = K_1(0) + K_2$$

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right) = K_2$$

Sustituyendo valor de K_2 en solución general, tenemos que;

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = K_1Z - 2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

Sustituyendo la condición de frontera; $Z = \delta$, $X_{H^+} = 0$

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}(0)\right) = K_1\delta - 2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

$$-2\ln(1) = K_1\delta - 2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

$$0 = K_1\delta - 2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

$$K_1 = \frac{2}{\delta}\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

Ahora sustituir K_1 en solución general,

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = \frac{2Z}{\delta}\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right) - 2\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

$$-\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = \ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{\frac{Z}{\delta}} - \ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

Multiplicar (-1)

$$\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = -\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{\frac{Z}{\delta}} + \ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)$$

$$\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = \ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{-\frac{Z}{\delta}} + \ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^1$$

$$\ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = \ln\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}}$$

$$\left(1 - \frac{1}{2}X_{H^+}\right) = \left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}}$$

Despejar X_{H^+}

$$-\frac{1}{2}X_{H^+} = \left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}} - 1$$

$$X_{H^+} = -\left[\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}} + 1\right] \quad (2)$$

$$X_{H^+} = -2\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}} + 2$$

Perfil de X_{H^+} adentro de la capa límite:

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = -\frac{CD_{H^+-H_2}}{1 - \frac{1}{2}X_{H^+}} \frac{dX_{H^+}}{dZ}$$

Sustituyendo X_{H^+}

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = -\frac{CD_{H^+-H_2}}{1 - \frac{1}{2}X_{H^+}} \frac{d}{dZ} \left[-2\left(1 - \frac{1}{2}X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}} + 2 \right]_{z=0}$$

Recordar que;

$$\mu = \mu(Z)$$

$$\frac{d(a^\mu)}{dZ} = a^\mu \ln a \frac{d\mu}{dZ}$$

Entonces, derivando

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = \frac{CD_{H^+-H_2}(2)}{1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}} \left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right)^{1-\frac{z}{\delta}} \frac{\ln\left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right)}{\delta} \Big|_{z=0}$$

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = \frac{2CD_{H^+-H_2}}{1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}} \left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right)^{1-0} \frac{\ln\left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right)}{\delta}$$

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = \frac{2CD_{H^+-H_2}}{1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}} \left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right) \frac{\ln\left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right)}{\delta}$$

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = \frac{2CD_{H^+-H_2}}{\delta} \ln\left(1 - \frac{1}{2} X_{H_0^+}\right)$$

$$N_{H_0^+z}|_{z=0} = \frac{2CD_{H^+-H_2}}{\delta} \ln\frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2} X_{H^+}\right)}$$

La ecuación anterior permite calcular el flujo de protones que atraviesan el borde la capa limite, provenientes de la fase liquida, y en dirección a la superficie del catalizador.

Para calcular la concentración total en la fase liquida, se considera que está constituida esencialmente por agua ya que las especies de la reacción relativamente tienen concentraciones muy pequeñas.

$$C_T = \rho = 1 \frac{g}{cm^3} \left(\frac{1 mol}{18 g}\right) = 0.0555 \frac{mol}{cm^3}$$

La difusividad del H^+ en el agua es:

$$D_{H^+-H_2O} = 9.31 \times 10^{-5}$$

De manera arbitraria suponemos 10 micrometros como grosor de la capa limite apoyados en la información de que el diámetro de un protón de hidrógeno es $1 \times 10^{-11} m$.

$$\delta = 10 \text{ micras} = 10 \times 10^{-6} \text{ m} = 1 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$N_{H_0^+}|_{z=0} = \frac{2 \left(0.0555 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) \left(9.31 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)}{1 \times 10^{-3} \text{ cm}} \ln \frac{1}{\left[1 - \frac{1}{2} (1.8 \times 10^{-6}) \right]} =$$

$$N_{H_0^+}|_{z=0} = 0.01033 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \ln (1.0000009) =$$

$$N_{H_0^+}|_{z=0} = 9.30 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

Por la estequiometria, se sabe que:

$N_{H_2} = -\frac{1}{2} N_{H^+}$ El signo (-) significa dirección contraria del flujo del proton

$$N_{H_2} = \frac{1}{2} \left(9.31 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right)$$

$$N_{H_2} = 4.46 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

Ahora se estudia el flujo de hidrógeno molecular H_2 a través del líquido hasta llegar a la interface gas-liquido.

De la ley de Raoult se sabe que la fracción mol en el líquido es: (El cálculo de X_{H_2} se muestra en Apendice B)

$$X_{H_2} = \frac{y_{H_2} P_T}{P_{H_2}^{vapor}} = 2.146 \times 10^{-5}$$

Se supone que el flujo de hidrógeno es constante desde el borde de la capa límite hasta la interfase y se conserva el valor.

$$N_{H_2} = 4.65 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

Se considera que el líquido se encuentra quieto y ya no se incluye el término de convección y se puede usar la ecuación

$$N_{H_2} = -C D_{H_2-H_2O} \frac{(X_{Interfase} - X_{Borde})}{\Delta z}$$

Se usará un valor de $\Delta z = 1 \text{ cm}$,

$$4.65 \times 10^{-9} = -(0.0555)(4.5 \times 10^{-5}) \frac{(2.146 \times 10^{-5} - X_{Borde})}{1 \text{ cm}}$$

$$-1.861 \times 10^{-3} = 2.146 \times 10^{-5} - X_{Borde}$$

$$X_{Borde} = 2.146 \times 10^{-5} + 1.861 \times 10^{-3}$$

$$X_{Borde} = 1.883 \times 10^{-3}$$

Para analizar la fase gaseosa, se supone que el flujo es constante y por lo tanto sigue manteniendo el mismo valor que en la fase líquida. Además, se considera que el gas se encuentra quieto y por lo tanto no se incluye el término de convección. Se puede usar la ecuación:

$$N_{H_2} = 4.65 \times 10^{-9} = \frac{-C_{Tgas} D_{H_2-N_2} (Y_{Jeringa} - Y_{Interfase})}{\Delta z}$$

Sin embargo, existe una relación de equilibrio para relacionar a las fracciones molares en las fases líquida y gas.

$$Y = 1.6X = 1.6(2.146 \times 10^{-5}) = 4.292 \times 10^{-5}$$

También se considera una distancia de $\Delta z = 5 \mu m = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$

La difusividad del hidrógeno en el nitrógeno se calcula usando la ecuación Chapman.

$$D_{H_2-N_2} = 2.146 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

La concentración total en el gas se calculó usando el número de moles totales en la fase gaseosa.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(19 \text{ psi}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ psi}} \right) (4.61 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \right) (298.15 \text{ K})} = 0.245 \text{ moles}$$

Conociendo el volumen de la parte gaseosa $V_{gas} = 4610 \text{ cm}^3$

$$\text{Entonces; } C_{T_{gas}} = \frac{0.245 \text{ moles}}{4610 \text{ cm}^3} = 5.315 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Sustituyendo en la ley de Fick,

$$4.65 \times 10^{-9} = -(5.315 \times 10^{-5})(2.146 \times 10^{-3}) \frac{(Y_{Jeringa} - 4.292 \times 10^{-5})}{5 \times 10^{-4} \text{ cm}}$$

$$-2.038 \times 10^{-5} = Y_{Jeringa} - 4.292 \times 10^{-5}$$

$$Y_{Jeringa} = 4.292 \times 10^{-5} - 2.038 \times 10^{-5}$$

$$Y_{Jeringa} = 2.253 \times 10^{-5}$$

Capítulo 6

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1.- La producción de hidrógeno es mayor con el catalizador TiO_2 -Sol Gel con un área superficial de $120 \text{ m}^2/\text{gr}$ con respecto a los resultados con el catalizador TiO_2 DP25 con un área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{gr}$. Las razones podrían ser la mayor área superficial del TiO_2 Sol Gel, que proporciona mayor cantidad de sitios activos. Es importante señalar que la energía de banda prohibida es casi la misma en ambos casos (3.2 eV).

2.- Los catalizadores que contienen paladio, son altamente selectivos hacia la producción de hidrogeno, reportan muy pequeñas cantidades de intermediarios y favorecen la oxidación parcial ya que no se detecta CO_2 . Cuando no hay paladio se reportan las mayores concentraciones de CO_2 , concentración nula de CO y concentraciones de metano que son pequeñas. Entonces, los catalizadores sin paladio promueven la oxidación total.

3.- Al parecer, el valor óptimo de carga de paladio en el catalizador es 1 %. Un posterior incremento en el porcentaje hasta el 2 % tuvo un efecto negativo ya que la concentración de hidrogeno decreció drásticamente hasta valores inferiores a aquellos obtenidos con el DP25. Posiblemente las nanopartículas de paladio correspondientes al 2% de Pd forman aglomerados e impiden la dispersión de paladio.

4.- Para los catalizadores sintetizados con la sal PdCl_2 , la relación de la máxima concentración de hidrogeno a la máxima concentración del intermediario de mayor producción (RHI), estuvo en el rango de 6 a 228. Mientras que para los catalizadores sin paladio estuvo en el rango de 1.15 a 2.17. Lo anterior indica que el paladio favorece considerablemente la selectividad hacia la producción de hidrogeno y oxidación parcial ya que no se detecta CO_2 y si se detecta CO y disminuye la producción de intermediarios. Cuando no hay paladio se reportan las mayores concentraciones de CO_2 , concentración nula de CO y concentraciones de metano

que son pequeñas. Entonces, los catalizadores sin paladio promueven la oxidación total.

5.- La relación H_2/CO aumenta con el porcentaje de Pd en el catalizador hasta un 1% y luego desciende para el 2%. Esto es congruente ya que es el mismo comportamiento del H_2 . Lo anterior nos da razón de la calidad del gas de síntesis que se produce con una elevada proporción de hidrogeno.

6.- Para los catalizadores preparados con ACAC las máximas concentraciones fueron obtenidas con el catalizador Pd 2%/TiO₂ AC y la máxima concentración a las 7 horas de reacción fue de 1.4 $\mu\text{mol } H_2/ \text{ mL}$. Sin embargo, para los catalizadores sintetizados con PdCl₂ el mejor catalizador fue el Pd 1%/TiO₂ Cl con una máxima concentración de 0.8 $\mu\text{mol } H_2/ \text{ mL}$ y esto indica que la sal precursora afecta el desempeño del catalizador, ya que la sal de ACAC favorece más la producción de hidrogeno, su selectividad y la relación H_2/CO , con respecto a la sal de PdCl₂.

9.- Al parecer en ausencia de Pd se favorece la oxidación total y el Pd la inhibe, lo cual es un resultado muy interesante ya que el paladio permite obtener productos intermedios que no se degradan completamente a CO₂ y ofrece la posibilidad de dirigir la selectividad hacia algún producto, particularmente el Hidrogeno.

10.- El valor de pH=4 permitió obtener mejores resultados de producción de hidrogeno y menores valores de intermediarios. Probablemente la razón del incremento en la producción de hidrogeno al modificar el pH de 3 a 4 se debe a que a pH=3 el sistema se encuentra saturado de protones y esto inhibe la reacción. A pH básicos, existe deficiencia de protones y esto reduce la velocidad de reacción.

11.- Los procedimientos reportados en la literatura (Escobedo 2013), se adaptaron al sistema experimental reportado en esta tesis y se presentan con detalle los procedimientos algebraicos y cálculos para la justificación matemática de por qué el

pH de alrededor de 4 es el conjunto de valores óptimos de pH que proporciona la mayor producción de hidrogeno.

12.- La reacción química ocurre sobre la superficie del catalizador y se hicieron los cálculos del transporte del hidrogeno molecular y otros intermediarios a través de la fase liquida, interface y fase gaseosa. Se compararon las concentraciones del hidrogeno en el gas, obtenidas con procedimientos teóricos con aquellas obtenidas experimentalmente. El error relativo entre los datos teóricos y experimentales fue de 144 %. Este error se puede atribuir a la incertidumbre de muchos datos que fueron supuestos.

13.- En términos generales, en esta tesis se reportan el efecto del paladio en las producciones de hidrogeno e intermediarios, de las sales precursoras de paladio para la síntesis del catalizador en la producción de hidrogeno y también se presentan los cálculos que demuestran que el pH 4 es el valor óptimo para la producción optima de hidrogeno así como los cálculos que permiten describir el transporte del hidrogeno desde la superficie del catalizador hasta la fase gaseosa.

TRABAJO A FUTURO.

1. Continuar el estudio de la preparación de catalizadores con paladio ya que ha demostrado tener capacidad similar a la del platino para producir hidrogeno por fotocátalisis heterogénea.
2. Evaluar el desempeño de producción de hidrógeno de los catalizadores por sol-gel con el uso de una lámpara con el espectro visible, ya que este tipo de materiales son aptos para su uso con radiación de luz UV-VIS.
3. Estudiar el efecto de los parámetros de síntesis del catalizador por el método sol gel, particularmente el tiempo de añejamiento.
4. Estudiar el efecto de la presión en el tanque del reactor durante la realización de experimentos.
5. Continuar el estudio del cálculo del transporte del hidrogeno y los otros compuestos desde la superficie del catalizador hasta la fase gaseosa. Aun se tiene mucha incertidumbre en algunos parámetros que se deben de usar.

Apéndice A. Detección de Hidrógeno en Agilent 7890 A

Empleando un equipo de cromatografía de gases Agilent 7890 A se realizó la detección y cuantificación del hidrógeno producido en el Reactor Photo-CREC Water II. El cromatógrafo está equipado con detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización por flama (FID), conectados en serie. Se realizó la separación de los gases con una columna CP7430 (Select permanent gases/CO₂ HR) de dimensiones especiales.

El método que se empleó para separar el hidrógeno, oxígeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono además de hidrocarburos es empleando como gas de acarreo nitrógeno el siguiente:

Puerto de inyección (Programa de temperatura)

Temperatura: 50 °C inicial hasta llegar a 180 °C y permanecía a esa temperatura 5 min.

Rampa de 10 °C

Tiempo total de corrida 18 min

Modo de inyección: Directo

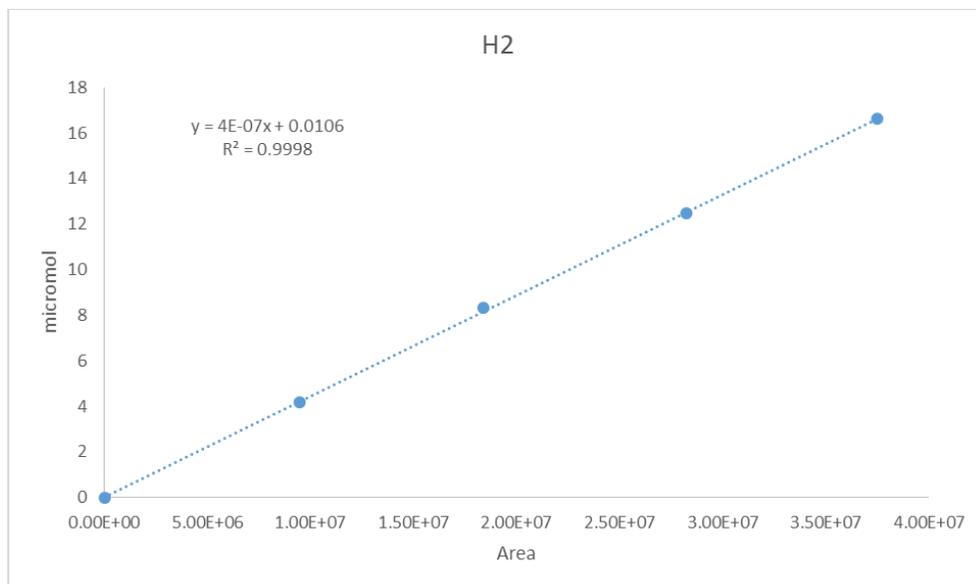
Gas acarreador: Nitrógeno

Presión constante

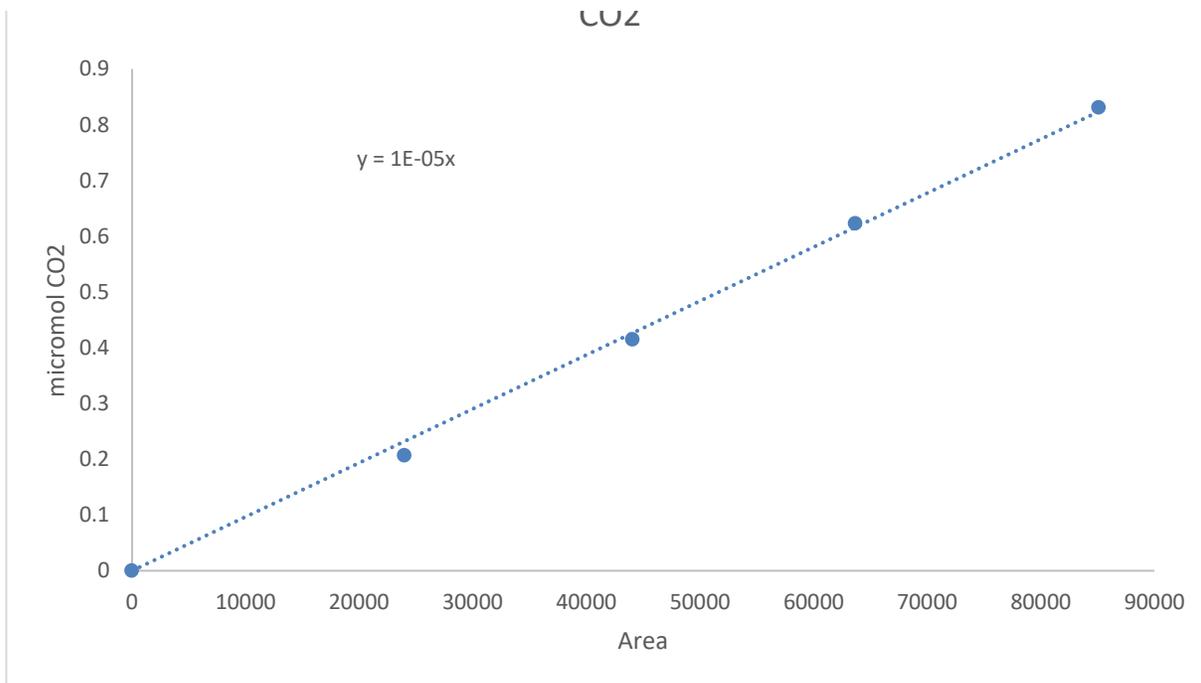
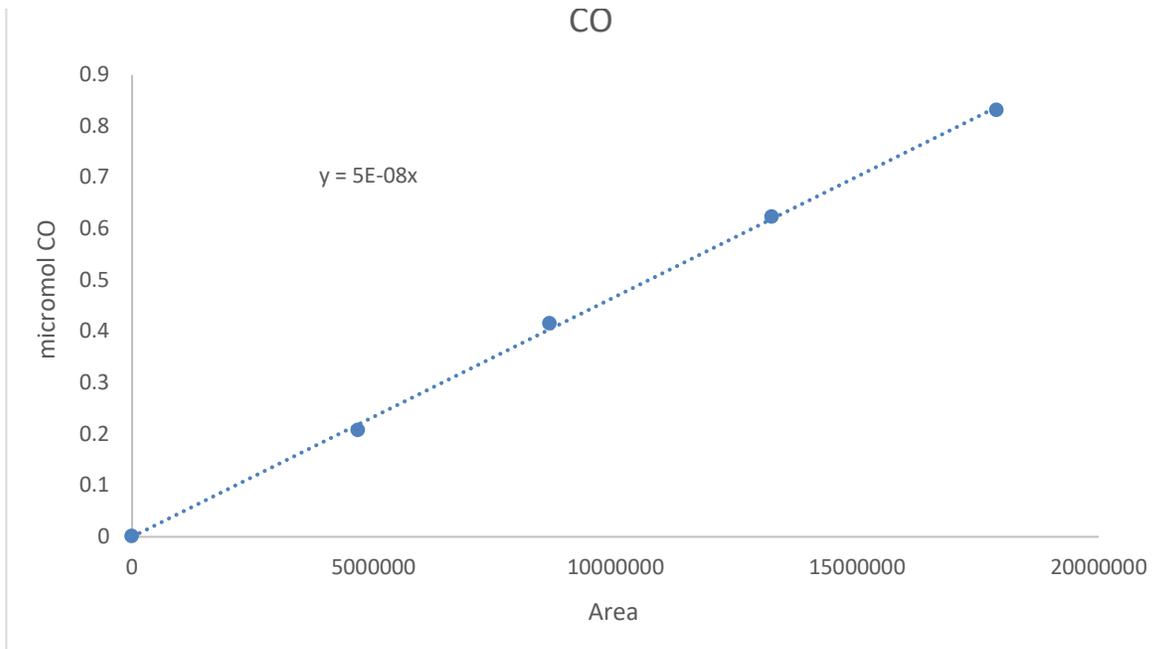
Detector de conductividad térmica (TCD)

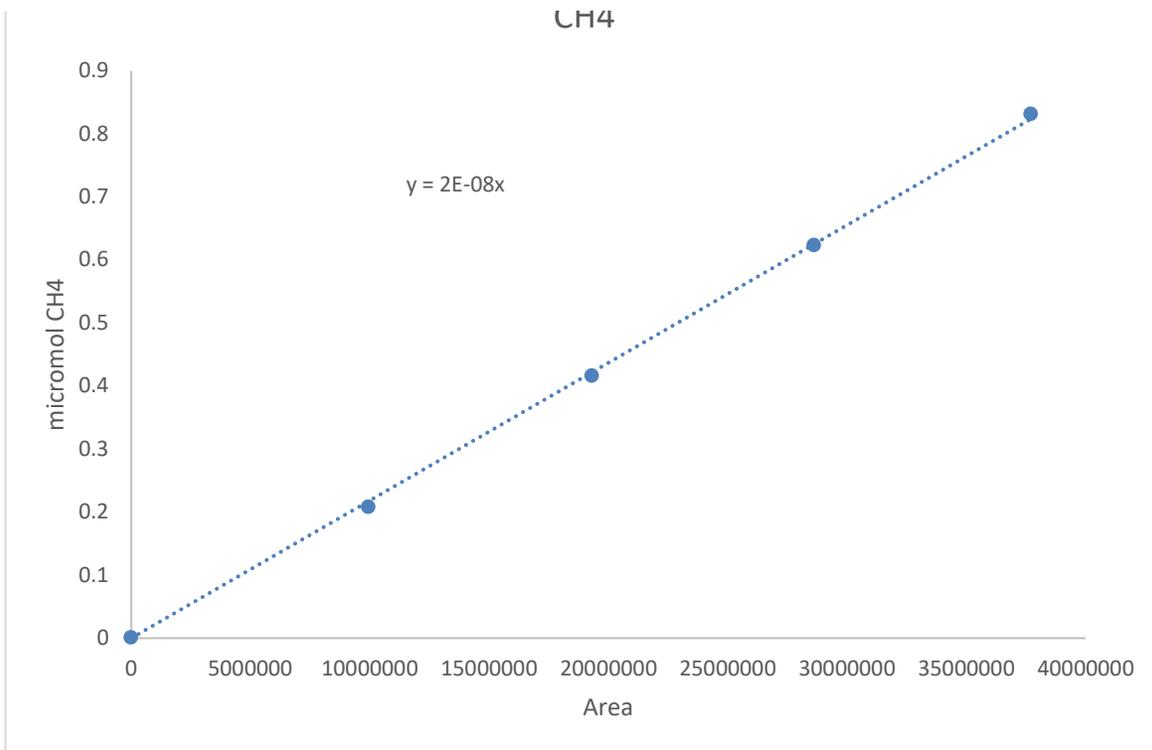
Temperatura: 270 °C	Corriente: 15 mA	Gas de compensación: nitrógeno
Velocidad de muestra: 40	Polaridad: Negativa	Flujo de gas de compensación: 6 mL/min

Las muestras de gas fueron tomadas de una mezcla estándar de H₂ puro, a diferentes volúmenes conocidos.



Al mismo tiempo, las concentraciones para las especies CH₄, CO₂ y CO fueron calibrados mediante la respuesta detectada en el FID. Para realizar las curvas de calibración se utilizaron los siguientes reactivos: 1) CH₄ estándar certificado (99.9% Praxair), 2) CO₂ grado instrumental (99.9 % Praxair) 3) CO grado instrumental (99.9 % Praxair). A continuación se muestran las curvas de calibración.





Apéndice B. Calculo de X_{H_2} con la ley de Raoult.

A las 7 h de reacción, la última muestra.

Tabla A1. Valores de concentración y fracción en la fase gaseosa para cada una de las especies.

Compuesto	Concentración ($\frac{\mu\text{mol } H_2}{\text{cm}^3}$)	Concentración (moles)	Y
Hidrógeno H ₂	1.4	0.00645	0.0263
Metano CH ₄		1.15×10^{-5}	4.694×10^{-5}
Monóxido de Carbono CO		1.01×10^{-5}	4.082×10^{-5}
Dióxido de Carbono CO ₂	0	0	0

Se toman las concentraciones obtenidas a las 7 horas de reacción:

$$1.4 \frac{\mu\text{mol } H_2}{\text{cm}^3} \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{1 \times 10^6} \right) = 1 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$= 1 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

De la misma manera se calcularon los moles para las demás especies, los cuales se reportan en la Tabla A1.

Para calcular el número de moles totales en la fase gaseosa.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(19 \text{ psi}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ psi}} \right) (4.61 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \right) (298.15 \text{ K})} = 0.245 \text{ moles}$$

La fracción mol se obtuvo de la siguiente manera.

$$Y = \frac{\text{Moles de la especie } a}{\text{Moles totales}}$$

Para el caso de Hidrógeno tenemos:

$$Y = \frac{0.00645 \text{ moles}}{0.245 \text{ moles}} = 0.0263$$

De la misma manera se calcularon para las demás especies, los cuales se reportan en la Tabla 3.2.

Para calcular las presiones de vapor de los diferentes compuestos, se usó la ecuación de Antonie:

$$\ln P = A - \frac{B}{(T + C)}$$

En la **Tabla A2** se reportan los valores de las constantes de la ecuación de Antonie para cada compuesto.

Compuesto	A	B	C	Presión de vapor (atm)
Hidrógeno	12.78	232	8.08	1642.45
Monóxido de Carbono	13.87	770	1.64	802.43
Dióxido de Carbono	15.38	19.56	-2.11	63.67
Metano	13.58	968	-3.72	291.18

A continuación, se ilustra el cálculo de la presión de vapor del H₂ a 25°C= 298.15,

$$\ln P = A - \frac{B}{(T + C)} = 12.78 - \frac{232}{(298.15 + 8.08)} = 12.0223$$

$$\ln P = 12.0223$$

$$P = e^{12.0223} = 166424.99 \text{ KPa} \left(\frac{0.009869 \text{ atm}}{1 \text{ KPa}} \right) = 1642.45 \text{ atm}$$

De manera semejante se calcularon las presiones de vapor para los otros compuestos y los resultados se reportan en la última columna de la Tabla A2.

A continuación, se usará la ley de Raoult para calcular la fracción mol de hidrógeno en la fase líquida:

$$y_{H_2} P_T = P_{H_2}^{vapor} X_A$$

$$X_{H_2} = \frac{y_{H_2} P_T}{P_{H_2}^{vapor}} = \frac{(0.0263) \left(\frac{19.7 \text{ psi}}{14.7 \text{ psi/atm}} \right)}{1642.45 \text{ atm}} = 2.146 \times 10^{-5}$$

De manera semejante se realizaron los cálculos de la fracción molar en el líquido para los otros compuestos, los cuales se reportan en la siguiente tabla.

Tabla A3.

Compuesto	Fracción mol en el líquido X_A
Hidrogeno	2.146×10^{-5}
Monóxido de Carbono	8.592×10^{-7}
Dióxido de Carbono	0
Metano	2.16×10^{-7}

Referencias

- [1]. Asif M, Muneer T (2007) Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renew Sustain Energy Rev* 11:1388-1413. doi:10.1016/j.rser.2005.12.004
- [2]. Qu, Y.; Duan, X.: Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 2568-2580.
- [3]. Zhou, H.; Qu, Y.; Zeid, T.; Duan, X.: Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6732-6743.
- [4]. Smil, V., Energy at the crossroads: global perspectives and uncertainties. The MIT Press, 2005. 443 p. ISBN: 978-0262693240.
- [5]. www.renovable.com (2018).
- [6]. www.csn.es (2018)
- [7]. Chi-Hung Liao, Chao-Wei Huang, J. C. S. Wu, Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting, *Catalysts* 2 (4) (2012), 490–516. doi:10.3390/catal2040490.
- [8]. N. Tsuchiya, Y. Suto, T. Kabuta, S. Morikawa, S. Yokoyama, Sustainable hydrogen production system with sulfur-water-organic materials by hydrothermal reaction, *Journal of Materials Science* 43 (7) (2008), 2115–2122. doi:10.1007/s10853-007-2007- x.
- [9]. Mu Balat, Me Balat. Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3589e603.
- [10]. Das D, Khanna N, Veziroglu TN. Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chem Ind Chem Eng Q* 2008;14:57e67.
- [11]. Fierro, J.; Gomez, L.; Peña, M., El hidrogeno: un vector energético no contaminante para automoción. Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoclanco, Madrid, España 2001, 157-162.
- [12]. Bockris.
- [13]. E. Mamut, The production of hydrogen based on renewable energy sources a concept for the sustainable development of the dobrogea region, *Producere a hydrogen ului din surse energetice regenerabile - concept de dezvoltare durabila pentru zona Dobrogei*, 60 (4) (2008), 239-244.
- [14]. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* 2009;139:244e60.
- [15]. M. G. Kibria, Solar water splitting: A step towards carbon-free energy and environment, 16 July 2012, (consultado Octubre 2015) <http://chethoughts.com/solar-water-splitting-a-step-towards-carbon-free-energy-and/-environment/>

- [16]. Cassano AE, Alfano OM. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal Today* 2000;58:167–97. doi:10.1016/S0920-5861(00)00251-0.
- [17]. Escobedo Salas S, Serrano Rosales B, de Lasa H. Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production. *Appl Catal B Environ* 2013;140–141:523–36. doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.016.
- [18]. Han, Z.; Eisenberg, R.: Fuel from water: The photochemical generation of hydrogen from water. *Acc. Chem. Res.* 2014, doi: 10.1021/ar5001605.
- [19]. Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.: Solar fuels via artificial photosynthesis. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1890-1898.
- [20]. Cieśła P, Kocot P, Mytych P, Stasicka Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *J Mol Catal Chem* 2004;224:17–33. doi:10.1016/j.molcata.2004.08.043.
- [21]. Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T.: Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758.
- [22]. Kudo A. Development of photocatalyst materials for water splitting. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:197–202. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.050.
- [23]. Eisenberg R. CHEMISTRY: Rethinking Water Splitting. *Science* 2009;324:44–5. doi:10.1126/science.1172247.
- [24]. Maeda K, Teramura K, Lu D, Takata T, Saito N, Inoue Y, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature* 2006;440:295–295. doi:10.1038/440295a.
- [25]. Khan SUM. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science* 2002;297:2243–5. doi:10.1126/science.1075035.
- [26]. Kawai T, Sakata T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature* 1980;286:474–6. doi:10.1038/286474a0.
- [27]. Bahruji H, Bowker M, Davies PR, Pedrono F. New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. *Appl Catal B Environ* 2011;107:205–9. doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.015.
- [28]. Luo N, Jiang Z, Shi H, Cao F, Xiao T, Edwards PP. Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:125–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.097.
- [29]. Angelici, C., Weckhuysen, B.M., and Buijninx, P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem.*, 2013. 6, 1595–1614.
- [30]. Marugán J, Hufschmidt D, López-Muñoz M-J, Selzer V, Bahnemann D. Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO₂ photocatalysts. *Appl Catal B Environ* 2006;62:201–7. doi:10.1016/j.apcatb.2005.07.013.
- [31]. Rodriguez, J., Candal, R.; Solis, J.; Estrada, W.; Blesa, M., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water* 2005.

- [32]. Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C., Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of hydrogen energy* 2002, 27, 991-1022.
- [33]. Wang G, Ling Y, Wang H, Xihong L, Li Y. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2014;19:35–51. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2013.10.006.
- [34]. Nowotny J, Bak T, Nowotny MK, Sheppard LR. Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:2609–29. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.004.
- [35]. Nowotny J, Bak T, Nowotny MK, Sheppard LR. Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:2630–43. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.005.
- [36]. Highfield J. Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals. *Molecules* 2015;20:6739–93. doi:10.3390/molecules20046739.
- [37]. Truong QD, Le TS, Ling Y-C. Pt deposited TiO₂ catalyst fabricated by thermal decomposition of titanium complex for solar hydrogen production. *Solid State Sci* 2014;38:18–24. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.009.
- [38]. Zhu, J.; Zach, M., Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2009, 14, 260-269.
- [39]. ASTM. ASTM G173-03 (2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. 2012.
- [40]. Shangguan W, Yoshida A, Chen M. Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO₂ films prepared by sol–gel processes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2003;80:433–41.
- [41]. Wu N-L, Lee M-S, Pon Z-J, Hsu J-Z. Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2004;163:277–80.
- [42]. Hwang DW, Kim HG, Jang JS, Bae SW, Ji SM, Lee JS. Photocatalytic decomposition of water–methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation. *Catal Today* 2004;93–95: 845–50.
- [43]. Ishii T, Kato H, Kudo A. H₂ evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO₃ photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2004;163:181–6.
- [44]. Gao R, Stark J, Bahnemann DW, Rabani J. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2002;148:387–91.
- [45]. Chen J, Ollis DF, Rulken WH, Bruning H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms. *Water Res* 1999;33:669–76.

- [46]. Hyung-Joo Choi, Misook Kang. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3841-3848
- [47]. I. Younghwan, K. Sora, M. K. Kang, J. Taeil, H. Gi Bo, P. No Kuk, Tae Jin Lee, Misook Kang, Dynamic Hydrogen Production from Methanol/Water Photo-Splitting Using Core Shell-Structured CuSTiO₂ Catalyst Wrapped by High Concentrated TiO₂ Particles, *International Journal of Photoenergy* (2013), 1-10 doi:10.1155/2013/452542.
- [48]. J. Zhang, D. Fu, H. Gao, L. Deng, Mechanism of enhanced photocatalysis of TiO₂ by Fe³⁺ in suspensions, *Applied Surface Science* 258 (4) (2011), 1294-1299. doi:10.1016/j.apsusc.2011.08.097.
- [49]. Jing D, Zhang Y, Guo L. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chem Phys Lett* 2005;415:74–8. Jing D, Zhang Y, Guo L. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chem Phys Lett* 2005;415:74–8.
- [50]. Zou J-J, Liu C-J, Yu K-L, Cheng D-G, Zhang Y-P, He F, Du H-Y, Cui L. Highly efficient Pt/TiO₂ photocatalyst prepared by plasma-enhanced impregnation method. *Chem Phys Lett* 2004;400:520–3.
- [51]. Jing D, Zhang Y, Guo L. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chem Phys Lett* 2005;415:74–8
- [52]. Sreethawong T, Yoshikawa S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts. *Catal Commun* 2005;6:661–8.
- [53]. Y. Z. Yang, C.-H. Chang, H. Idriss. Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh). *Applied Catalysts B: Environmental* 67 (2006) 217-222.
- [54]. Mario A. Hernandez M., Producción de Hidrógeno por Degradación de Compuestos Orgánicos en Agua Mediante el Proceso de Fotocatálisis Heterogénea., Tesis de maestría, UNAM, México, D. F. 2014.
- [55]. Escobedo Salas S, Serrano Rosales B, Calzada A, Moreira J, de Lasa H. Hydrogen production using a platinum modified TiO₂ photocatalyst and an organic scavenger. Kinetic modeling. *Fuel*. 181, 2016, 438-449.
- [56]. Guayaquil-Sosa, Benito Serrano-Rosales, P.J. Valadés-Pelayo, H. de Lasa., Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. *Applied Catalysts B: Environmental* 211, (2017) 337-348.
- [57]. Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen form ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 217–222, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.007>.

- [58]. Y. Sakai, A. Shimanaka, M. Shioi, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, A. Yamasaki, Fabrication of high-sensitivity palladium loaded tungsten trioxide photocatalyst by photodeposit method, *Catal. Today* 241 (2015) 2–7, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.044>.
- [59]. B.S. Kwak, J. Chae, J. Kim, M. Kang, Enhanced hydrogen production from methanol/water photo-splitting in TiO₂ including Pd component, *Bull. Korean Chem. Soc.* 30 (2009) doi:0253-2964.
- [60]. A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 128 (2014) 85–101. 10.1016/j.solmat.2014.04.037.
- [61]. O'Leary SK, Lim PK. On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model. *Solid State Commun* 1997;104:17–21. doi:10.1016/S0038-1098(97)00268-8.
- [62]. American Mineralogist Crystal Structure Database n.d. <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (accessed November 20, 2015).
- [63]. Centeno M. A., Hidalgo M. C., Dominguez M. I., Navío A., Odriozola J. A., Titania-Supported Gold Catalysts: Comparison between the Photochemical Phenol Oxidation and Gaseous CO Oxidation Performances, *Catal Lett* (2008) 123:198–206.
- [64]. M. Salices, B. Serrano, H. I. de Lasa. Experimental Evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Chemical Engineering journal* 90 2002 2019-229



UNIVERSITÉ
LAVAL



Amoxidación de acroleína a acrolonitrilo sobre catalizadores antimonio-molibdato

Parte II Tesis

Por

Abraham Carrillo Campos, Estudiante de maestría

Responsable de Proyecto de Investigación

Asesor Dr. Serge kaliaguine

Co-asesor Dr. Benito Serrano Rosales

Co-asesor Ms. Thanh-Binh Nguyen, estudiante de doctorado

Departamento de Ingeniería Química, Université Laval, Québec, Canadá.

Jueves 5 Julio de 2018.

TRABAJO REALIZADO EN LA UNIVERSITÉ LAVAL, QUEBEC CITY CANADA.

Bajo las asesorías del Dr. Serge Kaliaguine, Ms. Thanh-Binh Nguyen (estudiante de doctorado) y Dr. Benito Serrano Rosales, durante una estancia de investigación patrocinada por la institución Canadiense “Emerging leaders for latinoamerica Program ELAP”.

AMOXIDACIÓN DE ACROLEÍNA A ACROLONITRILLO SOBRE CATALIZADORES ANTIMONIO-MOLIBDATO

Resumen.

Debido al agotamiento de las reservas de carbón, petróleo y gas natural y su impacto negativo en el medio ambiente, la humanidad se ve obligada a encontrar alternativas renovables para reemplazar las materias primas fósiles para la producción de energía y productos químicos. Un ejemplo para un área de aplicación donde las energías renovables ya son utilizadas para sustituir las materias primas fósiles es la producción de combustibles. El biodiesel es uno de los biocombustibles más populares hoy en día. Se produce por transesterificación de aceites y grasas vegetales. En este proceso, se forma glicerol como subproducto (aproximadamente 10% en peso). El glicerol es un material básico, versátil que tiene hasta 2000 aplicaciones. Un uso muy prometedor del glicerol sería la deshidratación del glicerol en acroleína. Podría convertirse además en acrilonitrilo, uno de los monómeros más importantes en la producción mundial de polímeros, mediante amoxidación en presencia de amoníaco y oxígeno sobre catalizadores mixtos de óxido metálico. Hoy en día, el acrilonitrilo se sintetiza exclusivamente a partir de materias primas fósiles como propeno y propileno a escala industrial.

Para el proceso de conversión de la acroleína de origen verde a acrilonitrilo se desarrolló y utilizó un catalizador de antimonio-molibdato mesoporoso. Los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X, y los catalizadores sintetizados se probaron en el reactor de amoxidación. Los resultados indicaron que el área superficial específica tiene un gran impacto en la actividad catalítica. Fue posible obtener selectividad y conversión de Acrilonitrilo (ACN) de 100% y 90%, respectivamente.

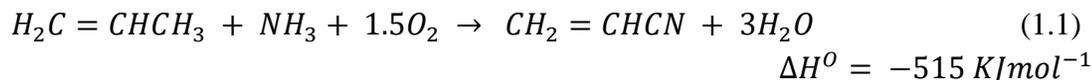
1. Introducción.

1.1 Acronitrilo y su importancia industrial.

El acronitrilo (ACN) es un químico muy importante para la industria de polímeros. Es usado como un monómero y comonómero en grandes fibras sintéticas, plásticos y elastómeros. La producción de fibras acrílicas es el principal mercado del acronitrilo, ya que las fibras acrílicas contienen 85% de acrilonitrilo que también desempeña un rol importante en el mercado global de polímeros, ya que se utiliza en resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, adiponitrilo, cauchos de nitrilo, elastómeros o resinas de estireno-acrilonitrilo (SAN). Las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) contienen 25% de acrilonitrilo mientras que las resinas de estireno acrilonitrilo (SAN) contienen 25-30% de acrilonitrilo. Sin embargo, el uso principal del acrilonitrilo, que lleva el acrilonitrilo a la tercera posición en términos de uso, se encuentra en la fabricación de adiponitrilo, que se utiliza exclusivamente para la fabricación de nylon-6, 6 [1,2]. El acrilonitrilo es uno de los veinte principales productos químicos de gran volumen en el mundo. Casi todas las personas en el mundo moderno posee algo que está hecho de acrilonitrilo. Por lo tanto, la capacidad de producción mundial de acrilonitrilo fue de aproximadamente 6 megatoneladas (Mt) en 2015 y se espera que alcance 8 Mt en 2020 [3].

1.2 Síntesis de Acrilonitrilo.

Antes de 1960, el acronitrilo era comercialmente producido a partir de óxido de etileno y cianuro de hidrógeno o acetileno o cianuro de hidrógeno. En 1959 Standard Oil (posteriormente Sohio y ahora parte de BP), desarrolló un proceso catalítico heterogéneo en fase vapor para la síntesis de acrilonitrilo por oxidación selectiva de amoníaco y propileno. El proceso utiliza un catalizador basado en sales de bismuto, estaño y antimonio de ácidos molíbdico y fosfomolíbdico y fósforo-tungstato de bismuto. Este proceso también se conoce comúnmente como amoxidación de propileno (ec 1.1). Reactores de lecho fluido fueron utilizados por Sohio para la síntesis de acrilonitrilo [1, 2, 4].



El subproducto más útil del proceso es el HCN, que se produce a razón de 0,1 kg por kg de acrilonitrilo, y se utiliza principalmente en la fabricación de metacrilato de metilo. Otro

subproducto útil es el acetonitrilo, que se produce a 0,03 kg por kg de acrilonitrilo y se utiliza como disolvente en la industria [5]. Diferentes catalizadores fueron utilizados para aumentar la selectividad hacia el acrilonitrilo y durante los últimos 50 años la selectividad del proceso ha aumentado del 50 a más del 80%. Alrededor del 90% de la producción mundial de acrilonitrilo se realiza utilizando el proceso de amoxidación de Sohio. Sin embargo, la principal fuente de ACN es propileno o propano de origen fósil [4].

1.3 Acrilonitrilo, la industria química más ecológica.

El biodiesel es amigable con el medio ambiente, técnicamente factible y biodegradable. Diversos lípidos vegetales y grasas animales son fuentes adecuadas para la producción de biodiesel. Para fines económicos, muchos investigadores se han centrado recientemente en los aceites no comestibles o residuales para disminuir los costos de producción en un 60-90% [6]. Las tendencias actuales de investigación para una industria química más ecológica se basan en el uso de moléculas de origen biológico como el glicerol. Este tri-carbón tri-alcohol es un 10% en peso de subproducto de la producción de biodiesel. La producción anual de biodiesel aumentó de manera constante y alcanzó 27 Mt en 2015 [7]. Además, se estima que el mercado mundial de biodiesel aumentará dramáticamente a 37 millones de galones para 2016. Generalmente, 1 mol de glicerol es formado por cada 3 mol de producción de biodiesel. Por otra parte, el 10% en peso de la producción del proceso de transesterificación total es glicerol [6].

Un procedimiento fue desarrollado por Dubois [8] y Takaaki y Minoru [9] para convertir glicerol a acrilonitrilo utilizando procesos directos o indirectos. En la producción directa de acrilonitrilo vía amoxidación del glicerol se han probado catalizadores de óxidos mono y mixtos (por ejemplo Mo, Bi, Sb, V, Sn, W, Zr, Ti, Ni, Al, P, G y Nb), donde la tasa de conversión total es 100%, pero con una baja selectividad del 48% [10]. Para el proceso indirecto, el primer paso es la deshidratación de glicerol a acroleína (AC) sobre catalizador ácido tal como WO_3 / TiO_2 o $FePO_4$ [8, 11]. El segundo es la amoxidación de acroleína a acrilonitrilo utilizando óxidos metálicos mixtos tales como catalizadores de molibdato de bismuto o antimonita. Lo más importante es que el proceso indirecto permite controlar el contenido de agua en el reactor de amoxidación de acroleína. Esto se hace usando un condensador entre los dos reactores. Un control estricto de la relación agua a amoníaco suprime el riesgo de hidrólisis de acrilonitrilo en ácido acrílico. Además en la ruta directa se toma en cuenta la compatibilidad del catalizador y las condiciones. El catalizador ácido aplicado en la primera etapa de deshidratación podría causar problemas, considerando la presencia de NH_3 , bloqueando consecuentemente el lado activo de los catalizadores. La mayor parte del proceso de amoxidación requiere altas temperaturas de procesamiento (primer paso: 270-

300 ° C, segundo paso: 400-500 ° C) [10]. Esto es bueno porque con el método indirecto se obtiene un control más fácil de la temperatura y mayores rendimientos de ACN. Por lo tanto, el procedimiento indirecto parece preferible para la síntesis de ACN a partir de glicerol renovable.

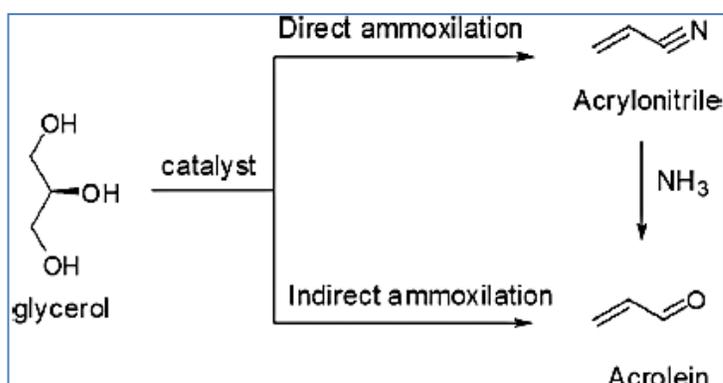
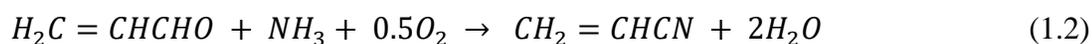


Figura 1. Procesos de conversión del glicerol directo e indirecto vía amoxidación. [10]

Sólo unas pocas referencias discutieron la amoxidación de acroleína a acrilonitrilo (ec.1.2) [12-13]. Se utilizaron óxidos metálicos mixtos basados en molibdatos, antimonatos, óxido de estaño como catalizadores para la amoxidación de acroleína. Los resultados mostraron que la amoxidación de acroleína es más rápida que la amoxidación de propileno sobre los mismos catalizadores. La reacción se llevó a cabo a temperaturas de 300 a 500 °C bajo alimentación de gas incluyendo AC, amoníaco, oxígeno y nitrógeno. Los resultados mostraron que los catalizadores de antimonio y molibdato son los mejores para esta reacción. Los catalizadores tienen, sin embargo, un área de superficie específica realmente baja de aproximadamente $1-16 \text{ m}^2 / \text{g}$ [14].



Recientemente, Hoelderich et al. investigó sobre esta reacción[11, 13]. Los catalizadores $SbVO$, $SbFeO$ y MoO_3 fueron investigados para la amoxidación de AC a ACN. Sin embargo, el rendimiento más alto de ACN fue de sólo el 40%. Este estudio se realizó en presencia de vapor de agua y a presión parcial baja de AC. Ellos demostraron que los catalizadores de área superficial específica más grande producen una mayor actividad. Por lo tanto, en el

presente trabajo se estudiaron los catalizadores mixtos de Molibdato-Animonato con alta área de superficial específica (mayores a 200 m²/gr).

Los catalizadores de antimonio-molibdato son los candidatos más sencillos y más prometedores para la amoxidación de acroleína. En general, dos factores principales para conseguir un catalizador heterogéneo adecuado para la amoxidación de la acroleína son una gran área de superficie activa y la composición adecuada que proporciona no sólo alta actividad sino también alta selectividad. Los catalizadores de alta área de superficie de oxidación son propensos al sobrecalentamiento y requieren un diseño especial del reactor para mejorar la transferencia de calor local. Recientemente, los molibdatos de antimonio se obtuvieron por varios métodos tales como combinar la complejación y el secado por pulverización, el tratamiento hidrotérmico asistido por surfactante, el tratamiento hidrotérmico, el reflujo y el estado sólido [3]. Sin embargo, la superficie específica del catalizador de antimonio es todavía baja, (1 – 16 m²/g) [14].

1.4 Auto-ensamblaje inducido por el método de evaporación.

La preparación de películas delgadas de sílice mesoporosa por auto-ensamblaje inducido por evaporación (ELSA) tienen una gran variedad de aplicaciones potenciales en detección molecular, separación, ciencias ambientales, medicina, catálisis, óptica y otros campos de acción que aún están evolucionando. El procedimiento ELSA de materiales nanoestructurados, es altamente eficiente ya que permite el control de la estructura final mediante el ajuste de los parámetros químicos (por ejemplo, la composición inicial de la solución, el pH y el tiempo de envejecimiento) [15]. En 2011 Karakaya [16] sintetizó catalizadores mesoporosos por el método EISA con revestimiento de óxido mixto en las paredes de SiO₂, basado en meso-SiO₂-CdS y meso-SiO₂-ZnO y demostró que el método ELSA puede ser exitosamente empleado para encapsular una sal activa en películas de sílice mesoestructuradas.

Por lo tanto, el efecto del área de superficie de los catalizadores de antimonio-molibdato podría ser estudiado para la amoxidación de acroleína a acrilonitrilo utilizando la preparación de catalizadores auto-ensamblables inducido por el método de evaporación de *Grosso et al.* Los catalizadores incluyen soporte sobre SiO₂ y serán investigados en este trabajo.

1.5 Objetivos del Proyecto.

El objetivo de este proyecto fue estudiar:

- Preparación del catalizador: el efecto de diferentes cargas de metal y el tipo de precursor
- Caracterización del catalizador utilizando diferentes técnicas tales como BET, XRD.
- La síntesis de acrilonitrilo a partir del catalizador de antimonio-molibdato mesoporoso de acroleína para obtener la máxima conversión y alta selectividad hacia el acrilonitrilo.

2. Sección experimental.

En esta sección se presenta la metodología para síntesis de los catalizadores de óxidos mixtos Antimonio-Molibdato por el método de auto-ensamblaje inducido por evaporación. Luego se describen las técnicas de caracterización de estos catalizadores que fueron fisiorción de nitrógeno (BET) y difracción de rayos X (XRD).

Se reportan los experimentos para probar estos catalizadores usando un reactor de lecho fijo mediante la reacción de amoxidación.

2.1 Preparación de catalizadores.

Las películas finas de sílice mesoporosa se prepararon por el método de auto-ensamblaje inducido por evaporación (EISA) [11-21]. Una mezcla de 1.36 g de copolímero Pluronic tribloque del surfactante poli(óxido de etileno) no iónico abreviado F127, con fórmula condensada (EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆ (donde EO es el grupo funcional $-OCH_2CH_2$ y PO es también el grupo funcional $-OCH(CH_3)CH_2$), el cual se obtuvo de la compañía BASF y se aplicó como agente orientador de la estructura, 0.78 g de bromuro de cetilmetilamonio $(CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, conocido comercialmente como CTAB fue empleado como modelo. Ambos, F127 y CTAB fueron disueltos en 20 g de agua desionizada, además de 10 g de etanol y 0.1 g HCl 37% (Aldrich). Éste último fue usado como un inhibidor de condensación. La solución fue agitada vigorosamente por 2 horas para obtener una solución transparente a temperatura ambiente, después se añadieron 3.26 g TMOS (Tetrametoxisilano). Esto

corresponde a las siguientes proporciones molares: CTAB:F127:H₂O:EtOH:HCl:TEOS. Después, esta solución fue agitada por 24 horas hasta obtener una solución homogénea.

Finalmente se añadieron a la solución las sales cloruro de Molibdeno (MoCl₅) y Cloruro de Antimonio (SbCl₃) como precursores inorgánicos para obtener los óxidos metálicos con una cantidad deseada de los metales Mo y Sb. De forma análoga se procedió ahora con las sales heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄ y Cloruro de Antimonio (SbCl₃). En ambos casos la sal común es SbCl₃, la diferencia se encuentra en las sales de Mo ya que en cada caso el estado de oxidación del Molibdeno es diferente, y se produce un diferente óxido. Entonces se pretende estudiar el efecto tipo de óxido en la reacción de amoxidación.

En la (Tabla 1) se reportan las cantidades de cada reactivo empleadas para sintetizar cada catalizador.

Tabla 1. Cantidades de reactivos para cada catalizador sintetizado (c1, c2, c3 y c4)

Reactivo	Catalizador			
	Sb-Mo 50 % w/w			Sb-Mo 30 % w/w
	c1	c2	c3	c4
CTAB	0.7871	0.7871	0.7871	0.7871
F127	1.3606	1.3606	1.3606	1.3606
H ₂ O	20	20	30	20
EtOH	10	10	10	10
HCL (37%)	1	1	0.1	1
TMOS	3.2875	3.2875	3.2875	3.2875
SbCl ₃	0.621741	0.5019	0.5019	0.3011
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.481159	-	-	-
MoCl ₅	-	0.6011	0.6011	0.3607

Después, esta mezcla líquida fue agitada continuamente por 24 horas para asegurar un material homogéneo, y después se transfirió a una placa de Petri, que se colocó en un horno a 35 °C por 2 días para formar películas. El sólido fue entonces calcinado a 550 °C por 5 horas para eliminar completamente el tensioactivo y producir finalmente los óxidos de Antimonio-Molibdato que tuvieron como diferencia el estado de oxidación del Molibdeno por provenir de diferente sal.

2.2 Caracterización de Materiales.

Las siguientes propiedades físicoquímicas de los catalizadores fueron determinadas por fisosorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (XRD). Los resultados se presentarán y discutirán en los capítulos siguientes.

2.2.1 Análisis BET.

La fisosorción isotérmica de N₂ a 77 K fue medida utilizando un equipo Quantachrome Nova 2000. Previo al análisis, se depositaron en un vial muestras de catalizador en el rango de 0.04-0.06 g, que luego se colocaron en el aparato y ahí se desgasificaron en vacío a 150°C por 6 horas para eliminar humedad y cualquier gas absorbido para su posterior análisis. Los resultados colectados consistieron en graficas de isotermas y distribuciones de volumen de poro. El área de superficie específica de los catalizadores fue calculada usando la parte lineal del gráfico de la isoterma (0.05-0.2 en presión relativa). La distribución del tamaño del poro se calculó a partir de la rama de adsorción siguiendo el método NLDFT (teoría de densidad funcional no local) para la forma del cilindro. El volumen del poro es tomado como el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.99.

2.2.2 Difracción de Rayos X (XRD).

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X para estudiar la cristalinidad y las diferentes fases de óxidos mezclados. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron usando un difractómetro Siemens 80 Modelo D5000, usando radiación CuK α ($\lambda = 0,15496$ nm).

2.3 Pruebas del catalizador.

Las pruebas del catalizador se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo (diámetro interno y longitud de 8 mm y 420 mm, respectivamente) y a presión atmosférica. La configuración esquemática del reactor se muestra en la Fig. 1. La alimentación de gases incluye acroleína, aire, amoníaco y nitrógeno, que entran en el reactor de cuarzo a través de dos entradas separadas para evitar la polimerización al contacto entre el amoníaco y la acroleína. Una de las alimentaciones contiene aire y amoníaco (0.47 cc/min) y diluyente de nitrógeno. La acroleína se vaporiza a partir de una solución acuosa 95% a 0°C. El vapor de acroleína diluido en 25 cc/min de nitrógeno es

alimentado por separado. Todas las composiciones de gas de entrada fueron seleccionadas fuera de la región de inflamabilidad. Con el fin de evitar la condensación de poliacroleína y poliacrilonitrilo, las líneas del sistema son calentadas (líneas rojas) a 180°C y fueron usadas varias válvulas de tres vías (V1, V3, V4, V5). Después de cada prueba catalítica, el metanol es inyectado a través de la parte del sistema para la limpieza, además de para proteger el contenedor de muestreo de GC. El escape del reactor es enviado al respirador usando las válvulas V3 y V4 entre el muestreo. La tasa de flujo de los reactantes gaseosos se controló con un equipo de flujo de masa (Mks). La temperatura de calentamiento en el horno se ajustó con un controlador de temperatura (omega CN3240).

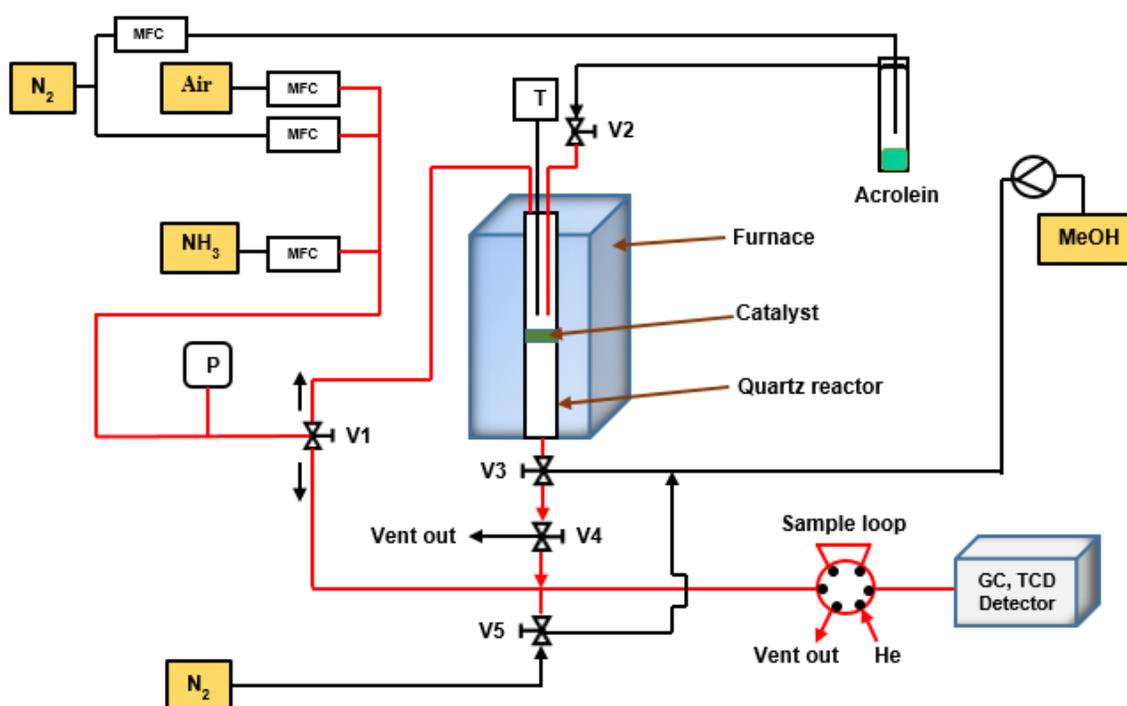


Figura 1. Diagrama sistemático del sistema de reactor de amoxidación catalítica. MFC: controlador de flujo de masa, P: manómetro, T: termopar, V2: válvula de bola de dos vías, las otras válvulas: válvulas de bola de tres vías [3].

2.3.1 Procedimiento de la reacción

El catalizador, típicamente 50 mg, fue colocado en el reactor de cuarzo de lecho fijo. La pequeña cantidad de masa del catalizador permite evitar puntos calientes. El termopar se insertó en el tubo del vidrio y el reactor es ensamblado en el sistema mediante dos tuercas.

El aire pasó continuamente con flujo de 85 ccmin^{-1} a través del reactor y se realizó una prueba de fugas para asegurarse de que no se detectaron fugas de gas desde el tubo del reactor. Después de esto, el horno se cerró de modo que es colocado cerca del tubo del reactor, como se muestra en la Figura 1. Pevio a la reacción, el catalizador fue calcinado in-situ a 500°C por 2 horas en N_2 y O_2 a un flujo de 51.1 y 57.4 ml min^{-1} respectivamente. El controlador de temperatura se ajustó a una velocidad de calentamiento de 5°Cmin^{-1} . La temperatura se redujo entonces a la de reacción. La válvula se abre para permitir el paso de acroleína diluida en nitrógeno para entrar en contacto con el catalizador e iniciar la reacción de amoxidación dentro del reactor. Con el fin de obtener picos de referencia, se dejó el flujo durante un periodo para estabilizar la concentración de vapor de los reactivos en el flujo portador y luego las muestras fueron tomadas y analizadas por GC.

2.3.2 Análisis GC

Los reactivos y los productos del reactor de cuarzo fueron analizados mediante cromatografía de gases en línea (GC, HP 5890), usando un detector TCD y Haysep P y tamiz molecular de columnas 13X. Se utilizaron las siguientes condiciones de temperatura y flujo. El volumen del contenedor de muestreo fue de $50 \mu\text{L}$. Se usaron las siguientes condiciones de temperatura.

Temperatura de la columna: 115°C

Temperatura del detector: 300°C

Temperatura de inyección: 150°C

Gas portador: Helio

La conversión fue calculada de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{n_{AC,in} - n_{AC,out}}{n_{AC,in}} * 100$$

La selectividad del acrilonitrilo fue calculada de la siguiente manera:

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{n_{ACN}}{n_{AC,in} - n_{AC,out}} * 100$$

3. Resultados y Discusión.

3.1 Análisis BET

Los resultados son mostrados en la (Tabla 1), como se puede observar, el área de superficie específica de los catalizadores soportados es la más alta reportada hasta ahora y usados en esta reacción [$16 \text{ m}^2/\text{gr}$]. El área superficial específica aumenta cuando MoCl_5 es utilizado como precursor en la síntesis del catalizador.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Componentes del catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Tamaño del poro (nm)	Volumen del poro (cc/g)
c1	Sb-Mo/ SiO_2 50 %w	181	6.8	0.28
c2	Sb-Mo/ SiO_2 50 %w	233	7.1	0.48
c3	Sb-Mo/ SiO_2 50 %w	204	6.8	0.42
c4	Sb-Mo/ SiO_2 30 %w	202	6.6	0.44

En la Figura 2 se muestra la adsorción/desorción del N_2 isotérmico de tipo IV obtenido por películas del catalizador c1 (Sb-Mo/ SiO_2 50 %w), que tiene lugar en materiales mesoporosos. Isothermas con comportamiento semejante se obtuvieron para los catalizadores c2, c3 y c4. Como se discutió, el área superficial específica desempeña un papel clave para el desempeño de los catalizadores. Por lo tanto, los catalizadores c2, c3 y c4 son candidatos adecuados para amoxidación de acroleína a acilontrilo.

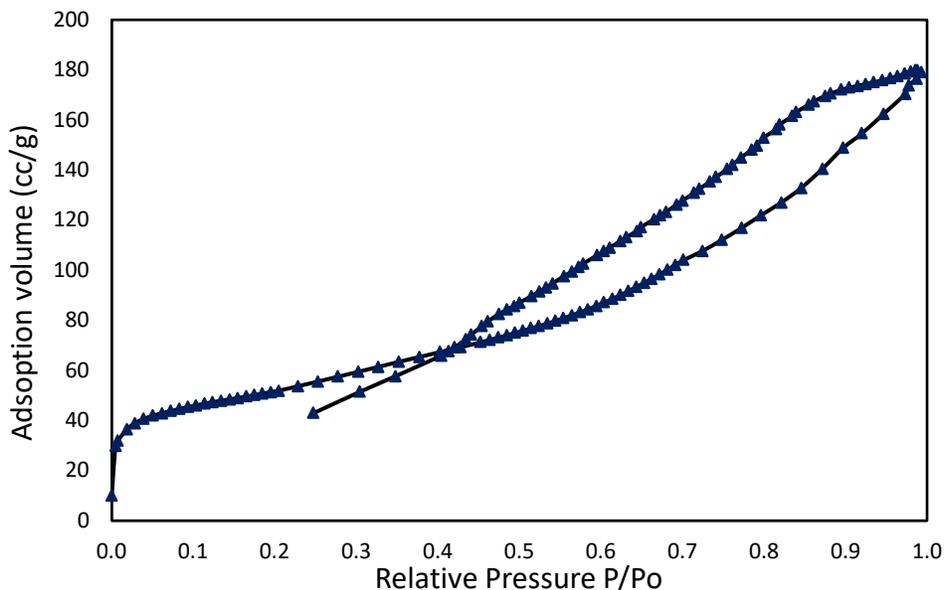


Figura 2. Fisorción isotérmica del catalizador c1 (Sb-Mo/SiO₂ 50%w).

La distribución del tamaño del poro es reportada en la Figura 3, y como se muestra en la Tabla 2, los catalizadores no tienen microporos y el tamaño del mesoporo fue llevado a tamaños ligeramente más pequeños en comparación con el SiO₂ [referencia]. Estos datos indican que los óxidos metálicos llenan todos los microporos y cubren las paredes de los poros de los materiales mesoporos de SiO₂.

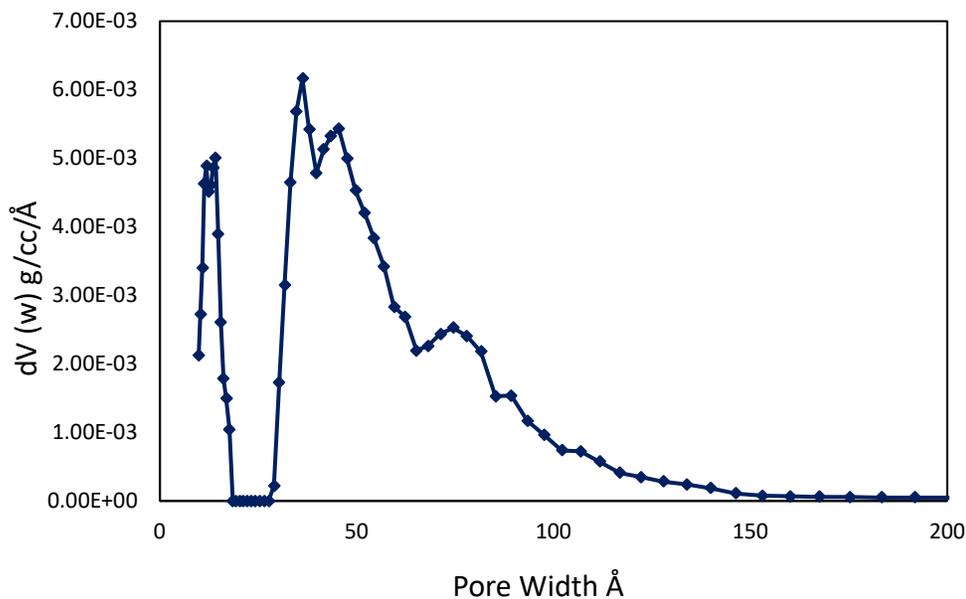


Figura 3. Distribución del tamaño del poro obtenida del catalizador c1 (Sb-Mo/SiO₂ 50%w).

3.2 Difracción de Rayos X (XRD).

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores son mostrados en la Figura 4 para el catalizador c1, Figura 5 para el catalizador c2 y figura 6 para el catalizador c3.

Tabla 3. Resultados de XRD de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Componentes del catalizador	XRD (fases)
c1	Sb-Mo/SiO ₂ 50 %w	MoO ₃ , Sb ₂ O ₃
c2	Sb-Mo/ SiO ₂ 50 %w	MoO ₃ , Sb ₂ O ₃
c3	Sb-Mo/ SiO ₂ 50 %w	-
c4	Sb-Mo/ SiO ₂ 30 %w	MoO ₃

El difractograma de la Figura 4 muestra que el material preparado con el precursor (NH₄)₆Mo₇O₂₄, preparado con 20 mL de agua y una relación en peso Sb-Mo/SiO₂ 50 % w/w, de tiene picos característicos de sus fases molibdato (MoO₃) y antimonato (Sb₂O₃) mejor definidos con respecto a aquellos con precursor MoCl₅. Para la fase MoO₃ sus correspondientes picos para el catalizador c1 Sb-Mo/SiO₂ 50 %w son: 1 (en 2θ= 12.5), 3 (en 2θ= 23.5), 5 (en 2θ= 25.7), 6 (en 2θ= 27), 10 (en 2θ= 29), 11 (en 2θ= 33), 12 (en 2θ= 34), 13 (en 2θ= 35.5), 15 (en 2θ= 39), 16 (en 2θ= 40), 17 (en 2θ= 42,5), 18 (en 2θ= 43.5), 21 (en 2θ= 49), 23 (en 2θ= 53), 24 (en 2θ= 54), 26 (en 2θ= 55), 27 (en 2θ= 56.5), 28 (en 2θ= 59).

Para la fase Sb₂O₃ sus picos correspondientes para el mismo catalizador c1 son: 2 (en 2θ= 19), 4 (en 2θ= 25.5), 7 (en 2θ= 28), 8 (en 2θ= 28.5), 9 (en 2θ= 29), 14 (en 2θ= 37.5), 22 (en 2θ= 51), 25 (en 2θ=54.5).

El difractograma mostrado en la Figura 5 correspondiente al material c2 preparado con 30 mL de agua y una relación en peso de Sb-Mo/SiO₂ 50 %w, indica que la fase MoO₃ se localiza en los siguientes picos: 1 (en 2θ= 12.5), 3 (en 2θ= 23.5), 6 (en 2θ= 25.7), 7 (en 2θ= 27), 12 (en 2θ= 33), 13 (en 2θ= 33.5), 14 (en 2θ= 35.5), 16 (en 2θ= 39), 17 (en 2θ= 39), 18 (en 2θ= 40), 20 (en 2θ= 45.5), 21 (en 2θ= 46.5), 23 (en 2θ= 49), 24 (en 2θ= 50), 27 (en 2θ= 52), 28 (en 2θ= 52.5), 31 (en 2θ= 55) y 32 (en 2θ= 59).

Para la fase Sb₂O₃ sus picos correspondientes para el mismo catalizador c2 son: 2 (en 2θ= 19), 5 (en 2θ= 25.5), 8 (en 2θ= 28), 9 (en 2θ= 28.5), 10 (en 2θ= 29), 18 (en 2θ= 39), 22 (en 2θ= 47), 25 (en 2θ=50.5) y 30 (en 2θ=55).

Cabe resaltar que la diferencia entre el material c1 (Sb-Mo/SiO₂ 50 %w) de la Figura 4 y el material c2 (Sb-Mo/SiO₂ 50 %w), de la Figura 5 es el contenido de agua durante la síntesis

del catalizador es de 10 mL (de 20 mL en c1 a 30 mL en c2). Se observa que los picos de la Figura 5 son mas definidos y esto indica que un incremento en la cantidad de agua produce un material con mejor cristalinidad.

Además, se muestra que la obtención de las dos fases, antimoniato y molibdato depende de la relación del porcentaje en peso de los precursores, porque con un porcentaje de peso de 30% solo se reporta la fase de molibdato, para el material c4 preparado con 20 mL de agua y Sb-Mo/SiO₂ 30 % w/w, tal como se muestra en la Figura 7. Esta relación de óxidos es la diferencia entre el material c4 y los materiales c1 y c2 donde se obtuvieron las dos fases.

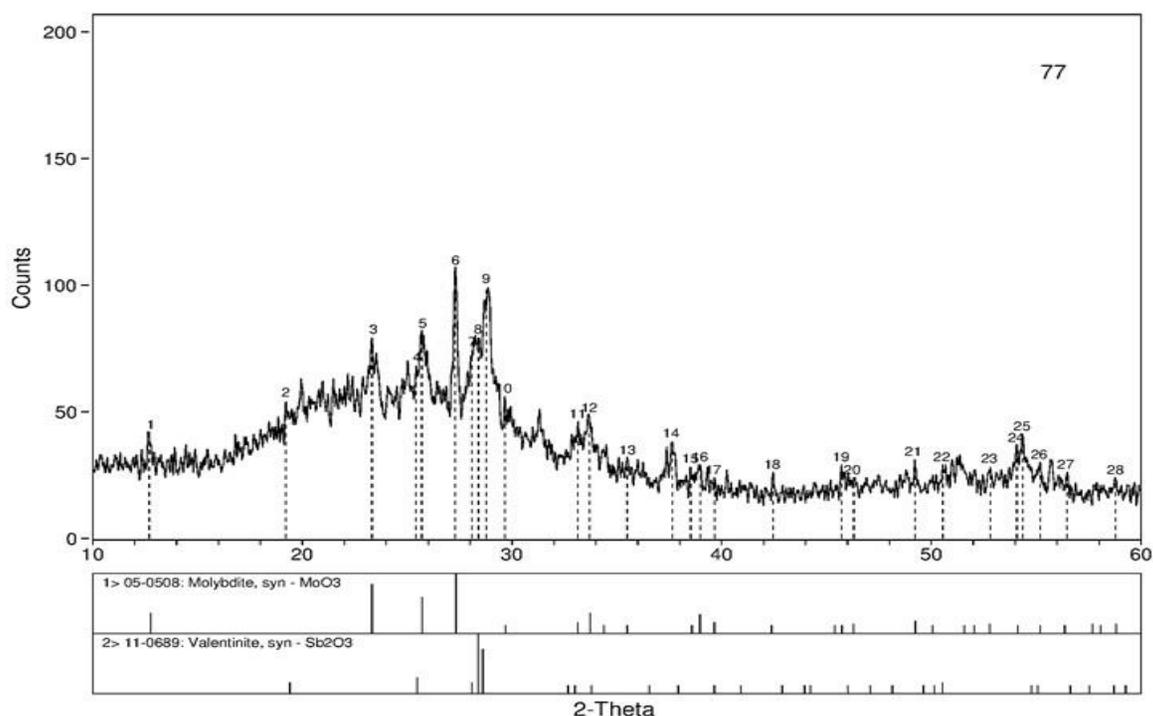


Figure 4. Patrones de Rayos-X del catalizador c2 Sb-Mo-O (Sb-Mo/SiO₂ 50%w).

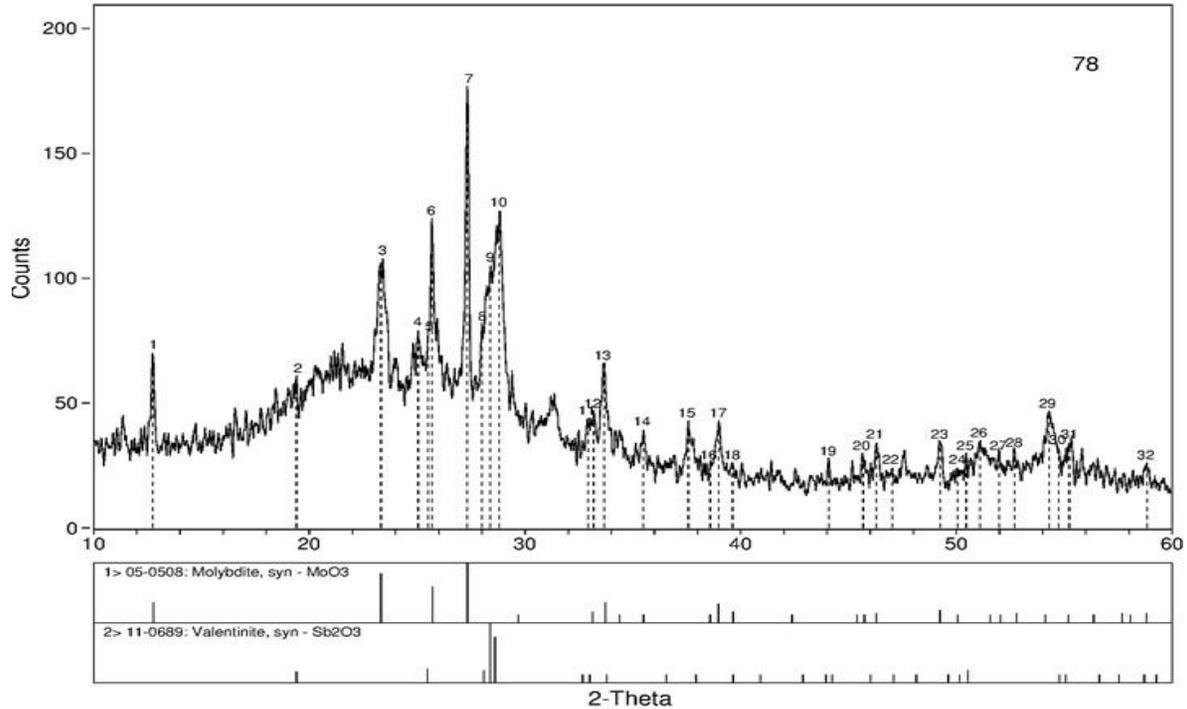


Figure 5. Patrones de Rayos-X del catalizador c2 Sb-Mo-O (Sb-Mo/SiO₂ 50%w).

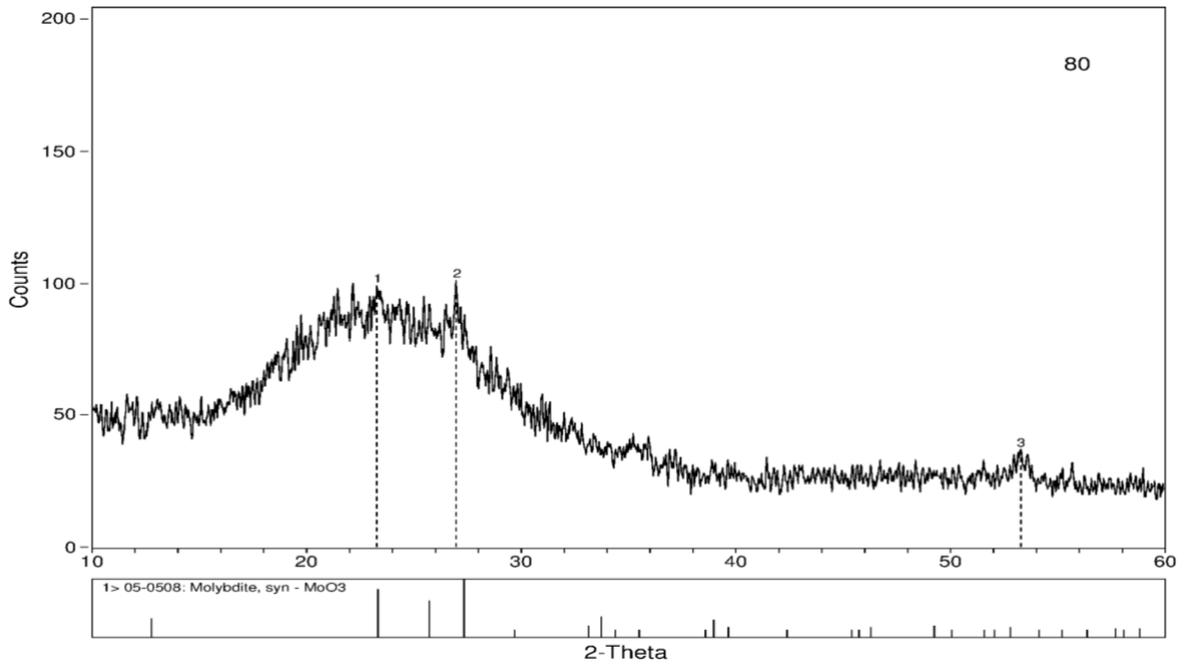


Figure 5. Patrones de Rayos-X del catalizador c4 Sb-Mo-O (Sb-Mo/SiO₂ 30%w).

En síntesis, los difractogramas de rayos X indican que un mayor contenido de agua mejora la cristalinidad del catalizador y que al reducir el porcentaje de óxidos mixtos afecta a la producción de fases ya que se obtiene una fase.

3.3 Prueba de catalizador.

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de los catalizadores en la reacción de amoxidación. La figura 7, presenta las conversiones de acroleína obtenidas con los catalizadores c1, c2, c3 y c4.

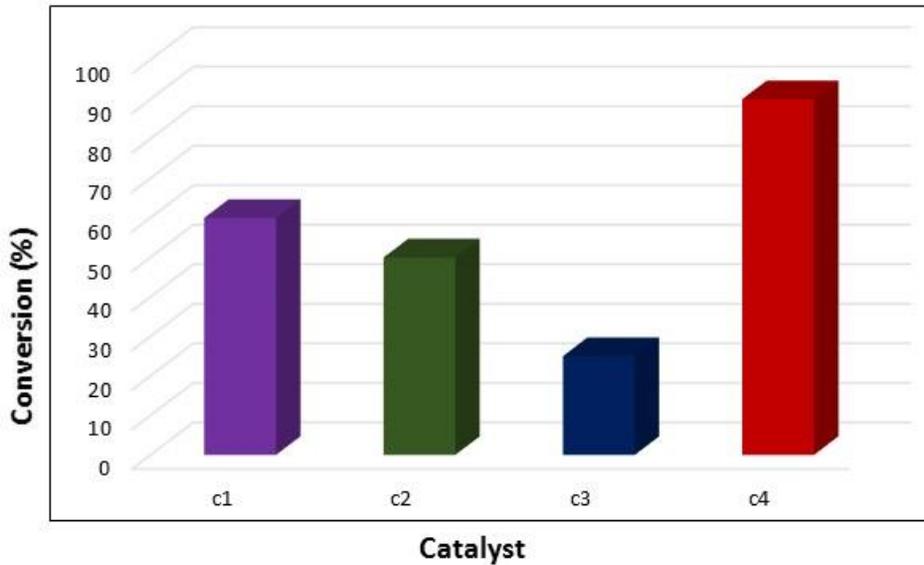


Figura 7. Actividad catalítica de los materiales sintetizados (c1, c2, c3 y c4).

De acuerdo a la Figura 7 se construye la Tabla 5. La conversión y la selectividad fueron calculadas de la siguiente manera, ecuaciones 2 y 3.

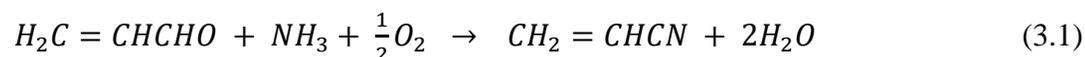
$$\% \text{ Conversión} = \frac{n_{AC,in} - n_{AC,out}}{n_{AC,in}} * 100$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{n_{ACN}}{n_{AC,in} - n_{AC,out}} * 100$$

Tabla 5. Actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Catalizador	Componentes del catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
c1	Sb-Mo/SiO ₂ 50 %w	60	100
c2	Sb-Mo/ SiO ₂ 50 %w	50	100
c3	Sb-Mo/ SiO ₂ 50 %w	25	100
c4	Sb-Mo/ SiO ₂ 30 %w	90	100

La Figura 7 muestra que la conversión del catalizador c4 es mejor que la de los catalizadores c1, c2 y c3. Este Catalizador c4 produce la más alta conversión y selectividad comparado con los otros catalizadores reportados aquí o en la literatura. Para todos los catalizadores, la selectividad del ACN es del 100% (Tabla 4). Estos resultados indican que la producción de ACN se puede representar por una ecuación directa (ecuación 3.1) sin necesidad de proponer un sistema de reacciones químicas donde cada reacción produce ACN. Esto permite simplificar el estudio de este proceso.



En la literatura se reporta que la máxima conversión es de 40 % usando catalizadores con áreas de (16 m²/g). En esta tesis se han obtenido conversiones de hasta 90 % debido a que los catalizadores son soportados en materiales mesoporosos con mayor área superficial (200 m²/g). Particularmente el material c4 correspondiente a la máxima conversión tiene la menor relación de óxidos mixtos y fue preparado con el precursor MoCl₅, mientras que el material que reporto la menor conversión c3, fue preparado con mayor cantidad de agua y presento mejor cristalinidad. Los materiales c1 y c2 fueron preparados con la misma cantidad de agua que c4 (20 mL) y diferente precursor (c1 con NH₂MO y c2 con MoCl₅).

Por lo anterior, el porcentaje en peso es la variable que tiene el mayor efecto en la conversión ya que al reducirlo se mejora la conversión y esto se debe a que los óxidos metálicos llenan todos los microporos y cubren las paredes de los poros de los materiales mesoporosos de SiO₂ impidiendo el transporte de los reactivos al interior del poro. Adicionalmente el área superficial es también una variable importante ya que al aumentarla con los materiales mesoporosos, se obtuvieron aumentos significativos en la conversión, de (40 al 90%) y selectividad de (70 al 100%).

4. Conclusiones

En resumen, antimonio-molibdato soportado sobre el catalizador SiO₂ fue sintetizado mostrando una alta actividad, selectividad y estabilidad en comparación con los catalizadores previamente reportados. El catalizador c4 con gran área de superficie específica, mostró la conversión más alta de AC (90%) y selectividad de ACN (100%). Esto demostró que la superficie activa desempeña un papel vital para la amoxidación catalítica de AC a ACN.

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer a la Universidad Laval por permitirme realizar una estancia de investigación y al grupo ELAP por la beca asignada, pero especialmente al Dr. Serge Kaliaguine por darme una gran oportunidad, una oportunidad que ha cambiado mi vida completamente para siempre, gracias por su amabilidad, paciencia y toda su ayuda. Gracias también a la señorita estudiante de doctorado Thanh-Binh Nguyen, por toda su ayuda y conocimiento que me han hecho mejor. Todo fue una excelente experiencia.

REFERENCIAS.

- [1]. J.F. Brazdil, Acrylonitrile, in: J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant (Editors). Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons New York, 1991, Ed. 4th V. 1, 352-369.
- [2]. Acrylonitrile. <https://www.ihs.com/products/acrylonitrile-chemical-economics-handbook.html>. Accessed on 10/04/2016.
- [3]. Nguyen Thanh-Binh, Jean-Luc Dubois, Serge Kaliaguine, Ammoxidation of acrolein to acrylonitrile over bismuth molybdate catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 2016, 520, 1-7.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.030>
- [4]. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Editors). Handbook of heterogeneous catalysis. 2008, 3489-3515. ISBN: 9783527610044
DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0178
- [5]. S.D. Jackson, S.J.J. Hargreaves (Editors). Metal Oxide Catalysis, Wiley-VCH, 2009.
Online ISBN: 9783527626854
DOI: 10.1002/9783527626854.fmatter
- [6]. Amin Talebian-Kiakalaieh, Nor Aishah Saidina Amin, Hadi Hezaveh., Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration., *Renew Sustain Energy Rev*. 2014, 40, 28-59.
doi:10.1016/j.rser.2014.07.168
- [7]. Benjamin Katryniok, Sébastien Paul, and Franck Dumeignil. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. *ACS Catal.*, 2013, 3 (8), 1819–1834.
DOI: 10.1021/cs400354p
- [8]. J.-L. Dubois, Method for the synthesis of acrylonitrile from glycerol, US 20100048850A1 (Feb. 25 2010).
- [9]. K. Takaaki, K. Minoru, Method of producing acrylonitrile, JP5761940B (Feb. 16 2012).
- [10]. Samira Bagheri, Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, Wageeh A. Yehye. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energ. Rev*. 2015, **41**, 113–127.
doi:10.1016/j.rser.2014.08.031
- [11]. C. Liebig, Thesis: Indirect Ammoxidation of glycerol into acrylonitrile via the intermediate acrolein, Diss. RWTH Aachen University, 2013.
- [12]. M. Cathala, J.-E. Germain, Ammoxidation catalytique des hydrocarbures et reactions apparentées, *Bulletin de la Société Chimique de France* (1971) 2167–2174.
- [13]. H. Oka, K. Miyake, Y. Harano, T. Imoto, Ammoxidation of acrolein on catalyst of Fe□Bi□P mixed oxide system, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 25 (9) (1975) 663–670.
DOI: 10.1002/jctb.5020250905
- [14]. R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson. Ammoxidation of Propane over Antimony Vanadium-Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1994, 148 (2), 501-513.
doi:10.1006/jcat.1994.1236
- [15]. D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez., Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater*. 2004, **14** (4), 309–322.
DOI: 10.1002/adfm.200305036View/save citation
- [16]. Cüneyt Karakaya, Yurdanur Türker, Cemal Albayrak, and Ömer Dag., Assembly of Molten Transition Metal Salt–Surfactant in a Confined Space for the Synthesis of Mesoporous Metal Oxide-Rich Metal Oxide–Silica Thin Films. *Chem. Mater.*, 2011, **23** (12), 3062–3071
DOI: 10.1021/cm200932k
- [17]. Eduardo L. Crepaldi, Galo J. de A.A. Soler-Illia, David Grosso, Pierre-Antoine Albouy, Heinz Amenitsch, Clément Sanchez. Design of transition metal oxide mesoporous thin films. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, **141**, 235-242.
Doi:10.1016/S0167-2991(02)80547-X
- [18]. Paula C. Angelomé, Galo J. de A. A. Soler-Illia. Ordered mesoporous hybrid thin films with double organic functionality and mixed oxide framework. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3903-3912.
DOI: 10.1039/B506484H
- [19]. G. J. de A. A. Soler-Illia, A. Louis, and C. Sanchez. Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chem. Mater*. 2002, **14**, 750-759.
DOI: 10.1021/cm011217a
- [20]. D. Grosso A. R. Balkenende P. A. Albouy A. Ayril H. Amenitsch F. Babonneau. Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films Prepared from Block Copolymers: Detailed Characterization and Formation Mechanism. *Chem. Mater.*, 2001, **13** (5), 1848–1856.
DOI: 10.1021/cm001225b
- [21]. Cüneyt Karakaya, Yurdanur Türker, Cemal Albayrak, and Ömer Dag. Chem. Mater. Assembly of Molten Transition Metal Salt–Surfactant in a Confined Space for the Synthesis of Mesoporous Metal Oxide-Rich Metal Oxide–Silica Thin Films. *Chem. Mater.*, 2011, **23** (12), 3062–3071.
DOI: 10.1021/cm200932k