

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

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR LA DISOCIACIÓN DEL AGUA MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, EMPLEANDO EL REACTOR PHOTO CREC WATER II
MODIFICADO: SÍNTESIS Y PRUEBA DE CATALIZADORES DE TiO_2 DOPADOS E
IMPREGNADOS CON Pt, PROPUESTA DE FOTOREDUCCIÓN DE CO_2 Y GENERACIÓN
DE H_2O_2 .

TESIS PRESENTADA COMO UN REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA

POR:

I.Q. ALÁN RUBÉN CALZADA HERNÁNDEZ

ASESOR: DR. BENITO SERRANO ROSALES

CO-ASESOR: DR. HUGO DE LASA

CO-ASESOR: DR. CARLOS GUZMÁN MARTÍNEZ

DICIEMBRE 2015



El trabajo experimental fue realizado en la Universidad Autónoma de Zacatecas y en Universidad de Western Ontario.

*Dedicado a mi hija y a mi compañera de vida que son mi motor cada día, y para mis padres y mi hermana quienes siempre me han animado para salir adelante.
¡Gracias a todos ustedes, los amo!*

Resumen

El uso excesivo de combustibles fósiles por la humanidad ha tenido como consecuencia la emisión de contaminantes como el CO₂ y gases de efecto invernadero, por lo que existe la necesidad de promover el uso y la producción de energías alternativas que mitiguen este problema. Por lo cual existe un consenso cada vez mayor de que el hidrógeno sustituirá a los combustibles fósiles como el futuro portador de energía. La versatilidad de sus aplicaciones, su alto poder calorífico y al contar con el ciclo de combustión más limpio de la canasta energética con la que contamos actualmente, son algunos ejemplos de su potencial de desarrollo. La fotocatalisis heterogénea ofrece una alternativa de producción de hidrógeno a partir de la disociación del agua en condiciones ambiente, y uso de energía del espectro solar (UV-Visible-IR).

En presente estudio se muestra la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis a partir de catalizadores de TiO₂ modificados con Pt en suspensión bajo luz UV, empleando un agente de sacrificio como el etanol. Además de que se emplearon tres metodologías de preparación del catalizador, impregnación húmeda e incipiente y sol-gel. Dichos experimentos se llevaron a cabo en el reactor Photo CREC-Water II, con diferentes atmosferas como argón y CO₂ dentro del mismo. Detectando y cuantificando al etanol y los intermediarios producidos en las fases gas (metano, etano, acetaldehído, formaldehido, y CO₂) y líquida (H₂O₂) durante este tipo de procesos, y proponer la reacción simultanea de la foto reducción del CO₂ a etanol, permitiendo la regeneración del alcohol, y la formación de H₂O₂ en la fase líquida, debido a la reacción de los radicales hidroxilo, agregando estas dos reacciones a la red de reacciones ya antes propuesto por el grupo de trabajo describiendo mejor el proceso global.

Además de que se evaluó el desempeño de estos catalizadores, calculado las eficiencias cuánticas del reactor, teniendo como resultado una mayor producción de hidrógeno (0.4 μmol/cm³), y mayor eficiencia con los catalizadores por sol-gel 16 % con respecto a lo producido por los catalizadores por impregnación. Debido a su alta área superficial (125 m²/g) y la disminución de la brecha de energía de 3.2 eV a 2.7 eV con respecto a los catalizadores impregnados.

AGREDACIMENTOS

Agradezco a Dios y a la vida por brindarme las oportunidades que se me presentaron durante estos últimos años permitiéndome lograr este gran objetivo en mi vida profesional, y crecer como persona.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero durante la maestría, de igual forma al gobierno canadiense que mediante el programa ELAP pude realizar una estancia de investigación en la Universidad de Western Ontario.

Un sincero agradecimiento a mi asesor de tesis, Dr. Benito Serrano Rosales, quien confió en mi apoyándome y motivándome para realizar este trabajo, además de sus consejos y paciencia que siempre mostro durante este ciclo.

Al Dr. Hugo de Lasa por permitirme unirme a su grupo de trabajo, por sus invaluable consejos académicos, y por el apoyo que siempre me brindo durante mi estancia en Canadá.

Al Dr. Carlos Guzmán por sus consejos, enseñanzas durante mi trabajo experimental en la UAZ. Y al grupo de sinodales por la revisión y su aportación, al trabajo escrito.

Al Dr. Salvador Escobedo, M. en C. Cristina Lugo y al M. en C. Fabricio Guayaquil quienes me compartieron toda su experiencia y apoyo, durante el trabajo experimental en Canadá y quienes sobretodo me ofrecieron su amistad.

A mis papás quienes siempre me han ofrecido su apoyo, enseñanzas y ánimo, para poder salir adelante. A mi hermana que siempre será una motivación en mi vida. A mi compañera de vida y a mi hija que siempre serán mi motor de vida y quienes siempre serán mi motivación para hacer las cosas de la mejor forma. Y a mis amigos de laboratorio y de la maestría que hicieron siempre ameno el tiempo durante clases y en el laboratorio.

Índice

CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUCCIÓN GENERAL	2
CAPÍTULO 2	7
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Hidrógeno a partir de la disociación de agua	9
2.1.1 Electrólisis del agua	9
2.1.2 Producción fotobiológica (biofotólisis)	10
2.1.3 Descomposición de agua a altas temperaturas	10
2.1.4 Fotólisis	11
2.2 Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis	12
2.2.1 Configuraciones	15
2.2.2 Reactor Photo-CREC Water II.....	18
2.2.3 Energía requerida	19
2.2.4 Fotocatalizadores	21
2.2.5 Modificación de la superficie por depósito de un cocatalizador	24
2.2.6 Brecha de energía prohibida	25
2.3 Eficiencias Cuánticas (Quantum yields, ϕ).....	28
2.4 Trabajos previos en el Reactor Photo-CREC Water II	29
CAPÍTULO 3	30
3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	31
3.1 Hipótesis	31
3.2 Objetivo General	31
CAPÍTULO 4	33
4 MÉTODO EXPERIMENTAL	34
4.1 Reactor Photo-CREC Water II para producción de hidrógeno	34
4.2 Caracterización de la lámpara	36
4.3 Determinación la radiación absorbida en el reactor Photo-CREC Water II.....	37
4.4 Síntesis de los catalizares de TiO ₂ modificado con Pt.....	37
4.5 Métodos de caracterización de los fotocatalizadores.....	39
4.6 Técnicas analíticas.....	40
4.7 Análisis de peróxido de hidrógeno	41
CAPÍTULO 5	42
5 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	43
5.1 Caracterización de la lámpara	43
5.1.1 Caracterización de la lámpara BLB.....	43
5.1.2 Balance macroscópico de radiación	47
5.2 Caracterización de los fotocatalizadores.....	50
5.2.1 Área superficial.....	50
5.2.2 Brecha de energía prohibida	56
5.2.3 Difracción de Rayos X	59
5.3 Resultados y discusión: Producción de hidrógeno y análisis de intermediarios con atmósfera de Ar	67
5.3.1 Producción de hidrógeno con los diferentes catalizadores sintetizados	67
5.3.2 Intermediarios presentes en la fase gas de las reacciones con catalizadores preparados por sol-gel.	73
5.3.3 Intermediarios presentes en la fase gas con catalizadores por impregnación húmeda	79

5.3.4 Intermediarios presentes en la fase gas con catalizadores preparados por impregnación incipiente.....	85
5.4 Intermediarios presentes en la fase líquida	92
5.4.1 Etanol en la fase líquida	93
5.4.2 Etanol, atmósfera de CO ₂	95
5.5 Esquema de reacciones	99
5.6 Balance de OH• y H•.....	101
5.7 Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	105
5.8 Balance de carbono.....	109
5.9 Eficiencias cuánticas.....	112
 CAPÍTULO 6	 118
CONCLUSIONES	119
 REFERENCIAS	 122
APÉNDICES	127
Apéndice A. Detección de Hidrógeno en Shimadzu GC 2010.....	128
Apéndice B. Detección de intermediarios gaseosos en Shimadzu GC 2014.....	130
Apéndice C. Detección de Etanol por medio de HPLC	133

Figura 1.1 Producción de hidrógeno a nivel mundial [2].	4
Figura 2.1 Materias primas y procesos para la producción de hidrógeno[8].	8
Figura 2.2 Tipos de reacciones fotocatalíticas[23].	14
Figura 2.3 Mecanismo de producción de hidrógeno mediante un semiconductor [23].	15
Figura 2.4 Diagrama de celda fotoelectroquímica para disociación de agua.	16
Figura 2.5 Sistema en suspensión de partículas de fotocatalizador para la disociación de agua.	17
Figura 2.6 Diagrama de potencial de energía para la disociación de agua empelando un material semiconductor [37].	19
Figura 2.7 Esquema de reacción de producción de hidrógeno con presencia de un agente de sacrificio.	20
Figura 2.8 Brecha de energía prohibida para diferentes semiconductores y su posición con respecto a los potenciales (NHE) para la oxidación/reducción del agua [45].	22
Figura 2.9 Celdas unitarias de (a) anatasa, (b) rutilo y (c) broquita. Las esferas grises y moradas representan a los átomos de oxígeno y titanio respectivamente [51].	23
Figura 2.10 Fotocatalizador TiO ₂ con Pt como cocatalizador [53].	24
Figura 2.11 Inyección de electrón en un composito semiconductor [23].	25
Figura 2.12 Diagrama de bandas de una solución sólida de tres semiconductores.	26
Figura 2.13 Diagrama de bandas de un semiconductor dopado con un catión.	27
Figura 2.14 Diagrama de bandas de un semiconductor dopado con un anión.	28
Figura 4.1 Diagrama del reactor Photo-CREC Water II modificado para producción de H ₂ .	34
Figura 4.2 Representación de la unidad LTU.	36
Figura 5.1 Espectro de irradiación de UV la lámpara USHIO BLB, (—) espectro de la lámpara sin la presencia del vidrio pyrex interno, (----) espectro medido con la presencia del vidrio pyrex interno.	43
Figura 5.2 q/\square vs $\square\square\square$	45
Figura 5.3. Distribución del flujo axial de radiación de la lámpara USHIO BLB.	46
Figura 5.4 Isotermas características de adsorción-desorción de N ₂ en el fotocatalizador de TiO ₂ modificado por impregnación húmeda de Pt.	51
Figura 5.5 Grafico característico de adsorción-desorción de N ₂ en fotocatalizador de TiO ₂ sintetizado por sol-gel para 1.7 % de Pt.	52
Figura 5.6 Distribución representativa de tamaño de poro para fotocatalizadores de TiO ₂ preparado por impregnaciones incipiente y húmeda.	54
Figura 5.7 Distribución de tamaño de poro para fotocatalizador de TiO ₂ preparado por impregnación sol-gel.	55
Figura 5.8 Gráficos de Tauc para la determinación de la brecha de energía prohibida para materiales de TiO ₂ preparados por impregnación húmeda, A) TiO ₂ DP25, B) 0.4 % Pt, C) 0.8 % Pt, D) 1.7 % Pt.	57
Figura 5.9 Gráficos Tauc para la determinación de la brecha de energía prohibida para materiales de TiO ₂ sintetizados por sol-gel, A) TiO ₂ sol-gel, B) 0.4 % Pt, C) 0.8 % Pt, D) 1.7 % Pt.	58
Figura 5.10 Función del Pt empleando las metodologías de preparación a) dopado por sol-gel b) impregnación sobre la superficie.	59
Figura 5.11 Difractograma de Rayos X de A) TiO ₂ DP25 B) TiO ₂ -Pt 1.7 % p/p por impregnación humedad, y C) TiO ₂ -Pt 1 % p/p por impregnación incipiente.	60
Figura 5.12 Difractograma de Rayos X de catalizadores por sol-gel A) TiO ₂ B) TiO ₂ -Pt 0.4 % p/p y B) TiO ₂ -Pt 0.8 % p/p, TiO ₂ -Pt 1.7 % p/p.	62
Figura 5.13 Efecto del porcentaje del Pt en la brecha de energía prohibida.	65
Figura 5.14 Producción acumulada de hidrógeno con catalizador de TiO ₂ : (○) DP25 y (◇) por sol-gel sin platino.	67
Figura 5.15 Producción de hidrógeno con catalizador por impregnación incipiente, las barras en el gráfico corresponden a la desviación estándar de los experimentos.	68
Figura 5.16 Producción de hidrógeno con catalizador por impregnación húmeda, las barras en el gráfico corresponden a la desviación estándar de los experimentos.	69
Figura 5.17 Producción de hidrógeno con catalizador por sol-gel, las barras en el gráfico corresponden a la desviación estándar de los experimentos.	70

Figura 5.18 Producción de hidrógeno de los catalizadores por sol-gel e impregnación húmeda con 0.8 % p/p de Pt y con catalizador por impregnación incipiente 1.0 % p/p de Pt. _____	71
Figura 5.19 Producción de hidrógeno a las seis horas de reacción con los catalizadores preparados con: 1) Impregnación incipiente, 2) Impregnación húmeda y 3) Sol-gel con los porcentajes de Pt. _____	72
Figura 5.20 Perfil de concentración de metano con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	73
Figura 5.21 Perfil de concentración de etano con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	74
Figura 5.22 Perfil de concentración de acetaldehído con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	75
Figura 5.23 Perfil de concentración de formaldehído con catalizador preparados por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt. _____	76
Figura 5.24 Perfil de concentración del dióxido de carbono con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt. _____	77
Figura 5.25 Perfil de concentración del etanol con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt. _____	78
Figura 5.26 Perfil de concentración de metano con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	79
Figura 5.27 Perfil de concentración de etano con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	80
Figura 5.28 Perfil de concentración de acetaldehído con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	81
Figura 5.29 Perfil de concentración de formaldehído con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	82
Figura 5.30 Perfil de concentración de dióxido de carbono con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	83
Figura 5.31 Perfil de concentración de etanol con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	84
Figura 5.32 Perfil de concentración de metano con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	85
Figura 5.33 Perfil de concentración de etano con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	86
Figura 5.34 Perfil de concentración de acetaldehído con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	87
Figura 5.35 Perfil de concentración de formaldehído con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	88
Figura 5.36 Perfil de concentración de dióxido de carbono con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	89
Figura 5.37 Perfil de concentración de etanol con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón. _____	90
Figura 5.38 Concentración de los intermediarios presentes durante la reacción de producción de hidrógeno. _____	91
Figura 5.39 Concentración del etanol en la fase líquida con catalizador (○) TiO ₂ DP25, (●) TiO ₂ 1.0 % p/p Pt preparado por impregnación incipiente, (□) TiO ₂ 1.7 % p/p Pt preparado por impregnación húmeda, con atmósfera de Ar. _____	93
Figura 5.40 Concentración del etanol en la fase líquida con catalizador preparado por sol-gel (X) TiO ₂ 0 % p/p Pt y (▲) TiO ₂ 1.7 % p/p Pt, con atmósfera de Ar. _____	94
Figura 5.41 Concentración del etanol en la fase líquida con catalizadores (X) TiO ₂ 1.0 % p/p Pt (impregnación incipiente), (▲) TiO ₂ 1.7 % p/p Pt (sol-gel) y (□) TiO ₂ 1.7 % p/p Pt (impregnación húmeda), con atmósfera de CO ₂ . _____	96
Figura 5.42 Perfil de concentración de CO ₂ , dentro del tanque de almacenamiento. _____	97
Figura 5.43 Red de reacciones para la producción de hidrógeno usando etanol como agente de sacrificio. _____	101

Figura 5.44 Balance de radicales OH^\bullet y de H^\bullet empleando el catalizador A) 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente, B) 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda y C) 1.7 % p/p Pt por sol-gel. _____	104
Figura 5.45 Mili moles producidos de H_2O_2 con catalizadores preparados por A) sol-gel, B) impregnación húmeda e incipiente, con atmósfera de Ar. _____	106
Figura 5.46 Balance de radicales OH^\bullet y de H^\bullet empleando el catalizador preparado A) 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente, B) 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda y C) 1.7 % p/p Pt por sol-gel, con el aumento de los OH^\bullet consumidos para la producción de H_2O_2 . _____	109
Figura 5.47 Eficiencias cuánticas globales con catalizadores TiO_2 DP25 y catalizador TiO_2 preparado con 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente. _____	114
Figura 5.48 Eficiencias cuánticas globales con catalizadores TiO_2 DP25, catalizador TiO_2 preparado con 0.4, 0.8 y 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda. _____	115
Figura 5.49 Eficiencias cuánticas globales con catalizadores TiO_2 DP25, catalizador TiO_2 preparado con 0.4, 0.8 y 1.7 % p/p Pt por sol-gel. _____	116

Nomenclatura

c	Velocidad de la luz (3.0×10^8 m/s)
C_i	Concentración del componente i (mol/L)
d_p	Diámetro de poro (nm)
e^-	Electrón
h^+	Hueco
h	Constante de Planck (6.63×10^{-34} J/s)
$E(\lambda)$	Energía del fotón a una longitud de onda específica (J)
E_{gb}	Brecha de energía prohibida (eV)
E_{av}	Energía promedio de un fotón (kJ/fotón)
eV	Electrón volt
H_2PtCl_6	Ácido hexacloroplatinico
H^\bullet	Radical libre hidrógeno
$[H^\bullet]$	Concentración de radicales hidrógeno
$I(\lambda)$	Intensidad de la luz (W/cm^3)
I_A	Intensidad de pico de la fase anatasa rayos X
I_R	Intensidad de pico de la fase rutilo rayos X
L	Longitud de la lámpara
nm	Nanometros
N_i	Número de moléculas del componente i
OH^\bullet	Radical libre hidroxilo
OH^-	Ion hidroxilo
P_a	Fotones absorbidos por el catalizador (Einstein/h)
% p/p	Por ciento en peso
Pt	Platino
$q(\theta, z, \lambda, t)$	Flujo neto de radiación emitido por el espectro de la lámpara ($\mu W/cm^2$)
t	Tiempo (h)
TiO_2	Dióxido de titanio

V_{reactor}	Volumen total del líquido en el reactor (6000cm ³)
V_{g}	Volumen de la cámara del gas en el reactor (5716 cm ³)
λ	Longitud de onda (nm)
φ	Eficiencia cuántica
$\bar{\varphi}$	Eficiencia cuántica global
θ	Ángulo de difracción de rayos X

Acrónimos

BC	Banda de conducción
BET	Método para el área superficial Bunauer Emmett Teller
BLB	Lámpara de luz negra
BV	Banda de valencia
DP25	TiO ₂ comercial Deggusa P25
EtOH	Etanol
FID	Detector de ionización por flama
GC	Cromatografía de gases
HPLC	Cromatografía de líquida de alta resolución
LTU	Unidad de monitoreo de lámpara (Lamp Testing Unit)
PCW-II	Reactor Foto-CREC Water II
TCD	Detector de conductividad térmica
UV	Luz ultra violeta
VIS	Luz visible

CAPÍTULO 1

1 Introducción General

El conocimiento y la conciencia de las desastrosas consecuencias de la contaminación ambiental y el cambio climático están creciendo rápidamente. Para abordar estas preocupaciones mundiales es necesario de reducir la actual dependencia de los combustibles fósiles, y aumentar el uso de energías alternativas sostenibles y amigables con el medio ambiente. Esto se traduce en un mayor reconocimiento de la importancia de las energías renovables, las cuales tienen un nivel más bajo de emisiones de carbono comparados con las fuentes de energía convencionales. Estas fuentes de energía incluyen eólica, hidráulica, solar, geotérmica, etc.

El término “energía eólica” describe los procesos por los cuales el viento es usado para generar potencia mecánica o electricidad. Aunque el viento es un recurso renovable libre, su mayor reto es que el viento no se puede almacenar, y no todo el viento puede ser empleado para la demanda al momento de electricidad.

La hidráulica es la energía generada por el agua y convertida en electricidad, el método más común para obtener la energía del agua son las presas hidroeléctricas en las cuales el agua pasa a través de turbinas. La mayor desventaja de la energía hidráulica es el costo tan alto para la construcción de las presas, lo cual significa que tienen que operar por algunas décadas para comenzar a ser rentables. Además, la construcción de las largas presas puede ocasionar graves daños geológicos y ecológicos.

La energía solar es libre, un recurso inagotable que puede convertirse en electricidad o calor empleando dispositivos tales como celdas solares y concentradores (calentadores). La energía solar tiene muchas ventajas como el que no emplea partes móviles y que no requiere de mucho mantenimiento. Sin embargo, la mayor desventaja de la energía solar es su intermitencia natural.

La energía geotérmica es obtenida por extracción de calor de agua o rocas de grandes profundidades. A diferencia de la energía eólica y solar, la energía geotérmica no es

intermitente, y por lo tanto puede ser una fuente de energía segura por algunos años. Sin embargo, normalmente el calor es extraído de las rocas mucho más rápido que la restauración de medio ambiente. En resumen, la facilidad de las energías provenientes de las fuentes renovables es inestable a la variabilidad en las locaciones y tiempo, y la energía puede no estar disponible para los fines del usuario cuando es necesitada. Por lo tanto es necesario identificar un medio o contenedor en el cual almacenar la energía.

El hidrógeno es sin duda un medio ideal de almacenamiento o portador de energía y por lo cual existe un consenso cada vez mayor de que el hidrógeno sustituirá a los combustibles fósiles como el futuro portador de energía. La versatilidad de sus aplicaciones, su alto poder calorífico y al contar con el ciclo de combustión más limpio de la canasta energética con la que contamos actualmente, son algunos ejemplos de su potencial de desarrollo.

El punto crítico es que la producción de hidrógeno debe ser sostenible y amigable con el medio ambiente, y siendo el elemento más abundante del universo no se encuentra en su forma elemental en nuestro planeta, forma moléculas como en los hidrocarburos o agua, y debe extraerse de este tipo de moléculas. La producción de hidrógeno actual se deriva principalmente (95 %) de los combustibles fósiles, ya sea directa o indirectamente, y por lo tanto libera las emisiones de dióxido de carbono. El 5 % restante es por medio de fuentes de energía alterna tales como biomasa, electrólisis [1].

Hidrógeno producido de una manera que no se produzcan también gases de efecto invernadero puede considerarse limpio. Al eliminar la dependencia de los combustibles fósiles, que son predominantemente importados de regiones políticamente inestables, el hidrógeno también permite una mayor seguridad energética.

A nivel mundial la producción de hidrógeno es derivada de diferentes fuentes de energía primaria, **Figura 1.1**, y en la actualidad se conocen diferentes métodos: térmicos, eléctricos, químicos, fotovoltaicos, electrólisis del agua, fotólisis, fotocatálisis, celdas electroquímicas o electrolíticas, métodos foto electroquímicos, gasificación de biomasa a partir de lodo granulado y glucosa, entre otros. Todos los métodos anteriores presentan ventajas y

desventajas, el principal problema es el uso de energía eléctrica consumida. La elección del método y la fuente de energía primaria para llevarla a cabo son decisivas para juzgar la sostenibilidad de su producción, sin olvidar que también se está proponiendo al hidrógeno como un medio de almacenar la energía.

Distribución por fuente de energía primaria

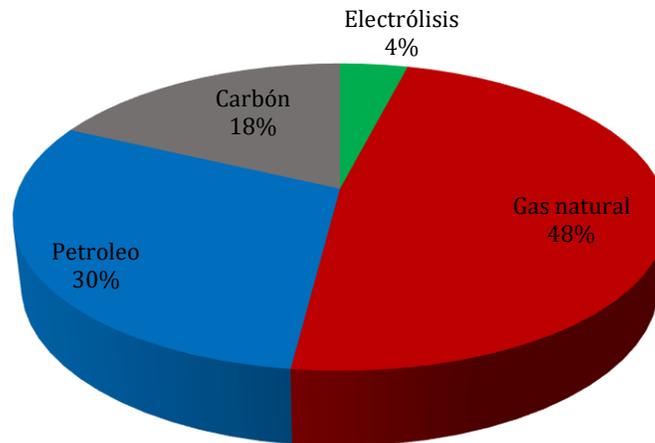


Figura 1.1 Producción de hidrógeno a nivel mundial [2].

La disociación del agua usando energía solar (sol-hidrógeno) está teniendo un crecimiento amplio, ya que es la alternativa más prometedora como combustible en el futuro. En este concepto, fueron pioneros Fujishima y Honda, basados en el uso de energía solar para descomponer el agua de manera directa, en una celda fotoelectroquímica, o indirecta empleando dispositivos fotovoltaicos para realizar electrolisis. Debido a su sustentabilidad y por ser amigable con el medio ambiente, la investigación hacia el desarrollo de tecnología solar-hidrógeno está ganando un mayor impulso.

Las ventajas de las tecnologías solar-hidrógeno sobre otras tecnologías de generación de hidrógeno incluyen:

- El combustible puede ser generado en cualquier parte.
- El proceso es sostenible (requiere sólo energía solar y agua).
- Los dispositivos de generación de hidrógeno no tienen partes móviles, el mantenimiento es mínimo.

- La infraestructura asociada es simple.
- El proceso no causa contaminación.
- Se espera que el costo del hidrógeno-solar sea más bajo que la gasolina para equivalentes de energía a la salida.

Las desventajas para estos tipos de procesos son:

- Baja eficiencia en la producción de hidrógeno.
- La actual falta de infraestructura eficiente para almacenar, transportar y distribuir hidrógeno.

El método fotocatalítico presenta una gran promesa de constituirse en una tecnología eficiente para producir hidrógeno a través de la disociación del agua, ya que el objetivo final es usar la luz solar y agua, como fuente de energía y materia prima respectivamente. El principal problema es sintetizar un catalizador adecuado que pueda ser activado con luz solar, en este proyecto se pretende sintetizar catalizadores de TiO_2 modificados con Pt, mediante tres técnicas.

En el proceso, el fotocatalizador absorbe luz UV la cual excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares de electrones y hoyos, los cuales pueden entonces migrar a la superficie del semiconductor e iniciar reacciones redóx con los compuestos orgánicos y protones adsorbidos [3–6].

Materiales con energía de banda prohibida reducida tales como fotocatalizadores de TiO_2 modificados, muestran propiedades promisorias para aplicaciones ambientales de este tipo, ya que evitarán la recombinación de cargas y será posible foto activarlos con luz visible [7].

En trabajos anteriores se ha advertido que en el proceso fotocatalítico es necesario un agente de sacrificio para que exista una mejor eficiencia en la producción de hidrógeno, a este tipo de agentes se les llama “consumidores de huecos u hoyos”, que como su nombre lo dice reaccionan irreversiblemente con los huecos sobre las superficies del semiconductor. Se han reportado por trabajos anteriores diversos compuestos como carbohidratos, hidrocarburos,

contaminantes orgánicos y alcoholes con resultados favorables. Se ha elegido al etanol como un buen agente de sacrificio tomando en cuenta los puntos anteriores, el cual es barato y es un derivado de la fermentación natural de la glucosa, fructuosa, sacarosa y de algunos desperdicios de la agricultura.

CAPÍTULO 2

2 Revisión bibliográfica

El hidrógeno puede ser producido a través de una gran variedad de materias primas. Estas materias primas incluyen fuentes fósiles, tales como gas y carbón, así como de fuentes renovables, como biomasa y agua empleando fuentes de energía renovables (luz solar, viento, o hidráulica). Una variedad de tecnologías pueden ser usadas, incluyendo procesos químicos, biológicos, electrolíticos, fotolíticos y termo químicos, la **Figura 2.1** presenta algunas de las materias primas y tecnologías para producir hidrógeno. Cada tecnología está en un diferente estado de desarrollo, y cada una ofrece oportunidades únicas, beneficios y retos. La disponibilidad de las materias primas, la madurez de la tecnología, el mercado de las aplicaciones y la demanda, cuestiones políticas y los costos son los factores que influyen en la toma de decisiones para la producción de hidrógeno.



Figura 2.1 Materias primas y procesos para la producción de hidrógeno[8].

Algunas tecnologías están disponibles ya en el mercado para la producción industrial de hidrógeno. La primera tecnología comercial, data de la década de 1920, la cual es la electrolisis del agua para producir hidrógeno puro. En la década de 1960, la producción industrial de hidrógeno se desplazó lentamente al uso de materias primas de origen fósil, la cual es la fuente principal de producción de hidrógeno actualmente. A continuación se presentan algunas de las tecnologías para producir hidrógeno a partir de la disociación del agua.

2.1 Hidrógeno a partir de la disociación de agua

El hidrógeno puede ser producido de la disociación del agua a través de varios procesos, dentro de los cuales se encuentra la electrólisis, la foto electrólisis, producción fotobiológica y la descomposición del agua a altas temperaturas.

2.1.1 Electrólisis del agua

La electrólisis es el proceso por el cual se disocia el agua en hidrógeno y oxígeno a través de aplicar energía eléctrica, ecuación 2-1. La energía total que se necesita para la electrolisis del agua depende de la temperatura, a mayor temperatura la energía eléctrica disminuye. Por lo tanto un proceso de electrólisis a temperatura alta podría ser preferible cuando la alta temperatura está disponible como calor residual de otro proceso [2,9,10].



A nivel mundial la mayoría de la electricidad producida se basa en fuentes de energía fósiles, por lo tanto se busca el empleo de algún tipo de fuente renovable que suministre la energía eléctrica a los electrolizadores, y se tenga una energía totalmente amigable con el medio ambiente.

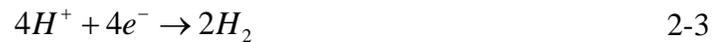
2.1.2 Producción fotobiológica (biofotólisis)

La producción fotobiológica de hidrógeno está basado en dos pasos: la fotosíntesis y la producción de hidrógeno catalizada por hidrogenasa, por ejemplo, las algas verdes y las cianobacterias[2]. Y el proceso en general se compone de las dos siguientes reacciones.

Fotosíntesis:



Producción de hidrógeno:



2.1.3 Descomposición de agua a altas temperaturas

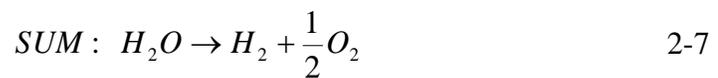
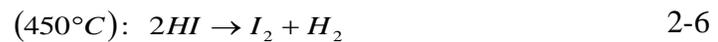
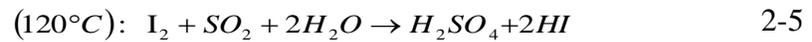
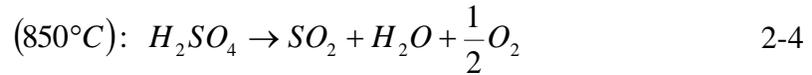
La disociación del agua a altas temperaturas se lleva a cabo a temperaturas de 300 °C. A esta temperatura, 10 % del agua es descompuesta y el 90 % restante puede ser reciclado. Para reducir la temperatura, otros procesos han sido sugeridos para la disociación del agua a alta temperatura.

- Ciclos termoquímicos
- Sistemas híbridos acoplando descomposición térmica y descomposición electrolítica.
- Ciclos termo físicos.
- Descomposición de agua por plasma químico.

Para este tipo de procesos, eficiencias por arriba del 50 % pueden ser obtenidas y con la posibilidad de que los costos de producción de hidrógeno decrezcan. El principal problema técnico para este tipo de procesos de alta temperatura se encuentra en el desarrollo de materiales que resistan la corrosión con las altas temperaturas, de membranas de y de procesos de separación, intercambiadores de calor, y medios de almacenamiento de calor. Aspectos de diseño y seguridad son también importantes en este tipo de procesos [11].

Proceso termo-químico

La disociación de agua por procesos termo-químicos es la conversión de agua en hidrógeno y oxígeno por una serie de reacciones termo químicas. Un ejemplo de este tipo de procesos es el ciclo del yodo/sulfuro, presentado en las ecuaciones (2.4-2.7).



Para este tipo de procesos, la necesidad de la investigación y desarrollo se encuentran en capturar el hidrógeno, para evitar reacciones secundarias y para eliminar el uso de sustancias nocivas. Los problemas de corrosión asociados con el manejo de tales materiales requieren mayor precaución [11,12].

2.1.4 Fotólisis

La fotosíntesis artificial es una alternativa que involucra capturar la energía disponible en el ambiente a partir de la luz solar y convertir esta energía en un combustible valioso y estratégico como lo es el hidrógeno. La fotocatalisis proporciona una manera de imitar la fotosíntesis empleando un material semiconductor para absorber y utilizar la energía solar y convertirla en especies químicas.

La disociación de agua empleando este tipo de proceso para la producción de hidrógeno ofrece un camino promisorio, limpio, de bajo costo y ambientalmente amigable por medio de energía solar. En los siguientes apartados se presentan algunos conceptos importantes para este trabajo [13–18].

2.2 Producción de hidrógeno mediante fotocátalisis

El interés en la fotocátalisis 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 [19]. 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 y producción de moléculas de alta energía, tales como hidrógeno entre otros [20]. Pero antes que nada, se define a continuación que es la fotocátalisis.

La fotocátalisis como parte de la catálisis es un área de la química que impacta en muchas reacciones con aplicaciones bastante interesantes. Estos tipos de reacciones se enfrentan principalmente aplicaciones en el campo de purificación o tratamientos de agua y aire. La fotocátalisis es parte de los procesos de oxidación avanzada, tecnologías que han sido muy estudiadas en las últimas décadas.

La fotocátalisis 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 ocurrir homogéneas o heterogéneas, pero la fotocátalisis heterogénea es por mucho la más estudiada en los recientes años por su potencial uso en una variedad de aplicaciones ambientales y de energía.

Fotocátalisis homogénea. La existencia de reactivos y fotocatalizador en la misma fase es definida como fotocátalisis homogénea. Dentro desarrollo de este tipo de reacciones, se encuentran la degradaciones fotoquímicas usando foto descomposición de peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), fotolisis con ozono (O_3/UV), óxidos de metales de transición y sistemas foto-Fenton (Fe^+ y $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$) [21].

Fotocatálisis heterogénea. La presencia de un fotocatalizador en una fase diferente de los reactivos es definida como fotocátalisis heterogénea. La fotocátalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios: fase gaseosa, en fase líquida con compuestos orgánicos puros o en solución acuosa. Para la catálisis heterogénea clásica, el proceso global puede ser desglosado en cinco pasos independientes:

1. La transferencia de los reactivos del seno del fluido hacia la superficie del catalizador.
2. La absorción de por lo menos uno de los reactivos.
3. Generación del par de cargas electrón/hueco por los fotones absorbidos
4. Reacción en la fase absorbida.
5. Desorción de los productos.
6. Remoción de los productos de la región de interfaz catalizador-fluido

Las reacción fotocatalítica ocurren en la fase absorbida (paso No. 3.). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en cual la activación térmica es remplazada por la activación por medio de los fotones [22].

En el fotocátalisis heterogénea, el esquema de reacción implica la previa formación de una interfaz entre el catalizador sólido (metal o semiconductor) y un fluido contenedor de reactivos y productos de reacción. Los procesos donde involucra la iluminación de interfaces adsorbato-metal son generalmente categorizados en la rama de la fotoquímica. Por lo tanto, el término “fotocatálisis heterogénea” es principalmente usado en los casos donde un catalizador semiconductor absorbe luz, cuando está en contacto con cualquiera de las dos fases gas o líquido.

Las reacciones fotocatalíticas están clasificadas dentro de dos categorías: “reacciones uphill y downhill”, como se muestran en la **Figura 2.2.**

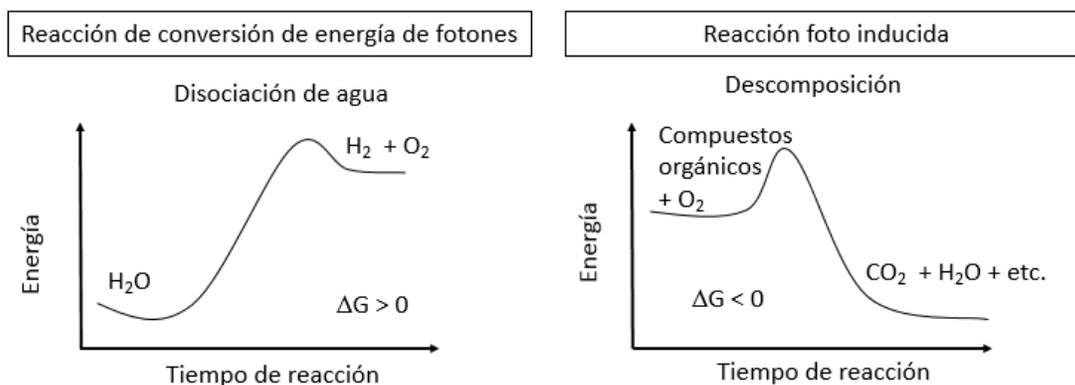


Figura 2.2 Tipos de reacciones fotocatalíticas[23].

Las reacciones de degradación tales como la foto oxidación de compuestos orgánicos empleando moléculas de oxígeno son generalmente reacciones “cuesta bajo (dowhill)”. La reacción procede irreversiblemente. Este tipo de reacciones fotos inducidas han sido estudiadas extensamente empleando foto catalizadores de dióxido de titanio. Por otra parte, la disociación de agua entre H_2 y O_2 está acompañada por un gran cambio positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = 273 \text{ kJ/mol}$), y es un ejemplo de una reacción “cuesta arriba (uphill)”. En esta reacción, la energía de fotón es convertida en energía química, así como la fotosíntesis por las plantas verdes. Por lo tanto, esta reacción denominada fotosíntesis artificial [24].

Los procesos involucrados en la generación fotocatalítica de H_2 son ilustrados en la **Figura 2.3**. Donde el semiconductor absorbe fotones, con energía más grande que su brecha de energía prohibida (E_g). Lo cual genera un par portadores de carga electrones y huecos, en la banda de conducción y en la banda de valencia respectivamente, **Figura 2.3a**. Después este par de cargas se separan y migran hacia la superficie (camino *a* y *b* de la **Figura 2.3b**), mientras que existe competencia por el proceso de recombinación de los portadores de carga liberando la energía en forma de calor o fotones (camino *c*, **Figura 2.3b**) [25].

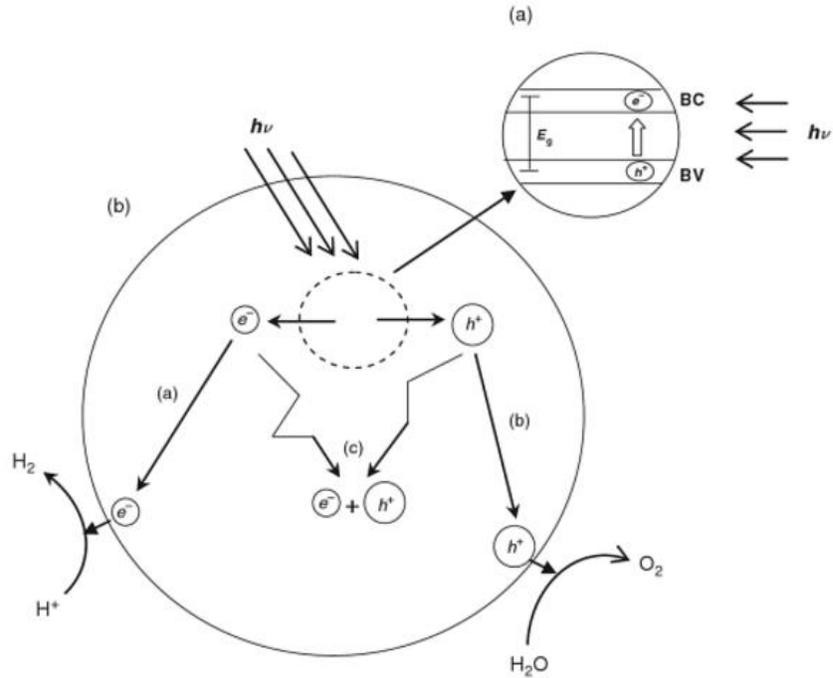
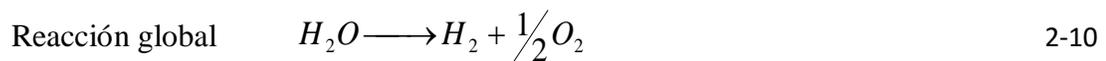
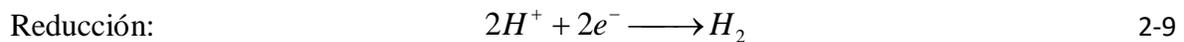
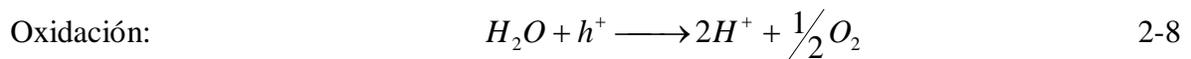


Figura 2.3 Mecanismo de producción de hidrógeno mediante un semiconductor [23].

Finalmente en la superficie los portadores de carga reducen y oxidan las moléculas de agua adsorbidas para producir oxígeno e hidrógeno por las siguientes reacciones[26]. En esta reacción, la energía del fotón es convertida en energía química (hidrógeno), como el proceso de la fotosíntesis por las plantas. Por lo cual este tipo de reacción es llamada como fotosíntesis artificial.



2.2.1 Configuraciones

La fotocatalisis para la disociación del agua puede ser empleada para este propósito en dos tipos de configuraciones: (i) celdas fotoelectroquímicas y (ii) sistemas fotocatalíticos. Las celdas fotoelectroquímicas para la disociación de agua, **Figura 2.4**, involucra dos electrodos

inmersos en un electrolito acuoso, de los cuales uno es un fotocatalizador expuesto a la luz (fotoánodo)[27].

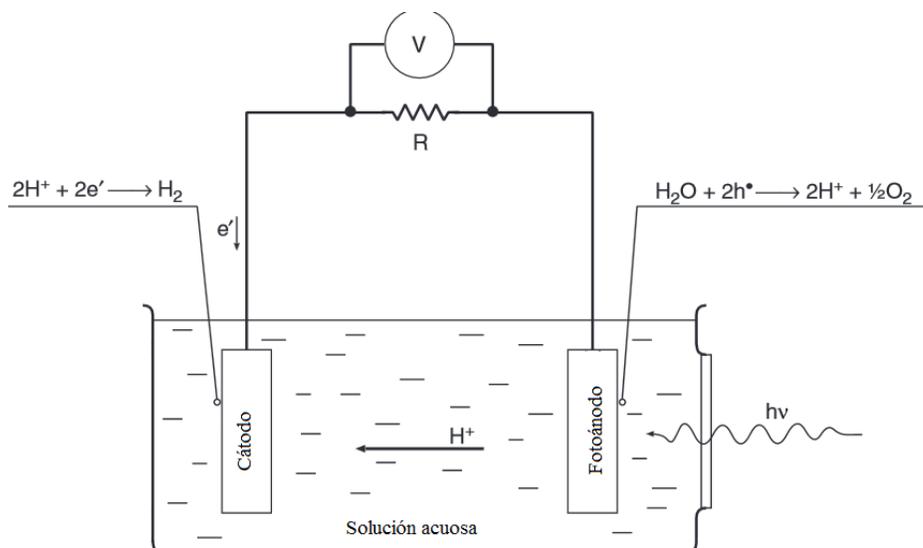


Figura 2.4 Diagrama de celda fotoelectroquímica para disociación de agua.

El par electrón/hueco fotogenerado, producto de la absorción de luz por fotoánodo, son separados por un campo eléctrico externo. Los huecos migran hacia la superficie del semiconductor donde oxidan a las moléculas de agua en oxígeno. Del otro lado, los electrones son transportados por el circuito eléctrico hacia el contra electrodo, para reducir los iones H^+ formando hidrógeno[28]. La disociación de agua por medio de una celda de este tipo, fue la primera reportada por Fujishima y Honda, empleando TiO_2 como fotoánodo conectado a través de un circuito externo con un electrodo de platino. La irradiación del electrodo de TiO_2 con luz UV, permitió la evolución de H_2 y de O_2 sobre la superficie del contra electrodo Pt y el foto electrodo de TiO_2 , respectivamente[29].

Los sistemas fotocatalíticos, emplean semiconductores fotocatalíticos en forma de partículas o polvos en suspensión en soluciones acuosas. En este sistema, cada partícula de fotocatalizador tiene la función como de una micro celda fotoelectroquímica, desarrollando la oxidación y reducción del agua en la superficie, **Figura 2.5**.

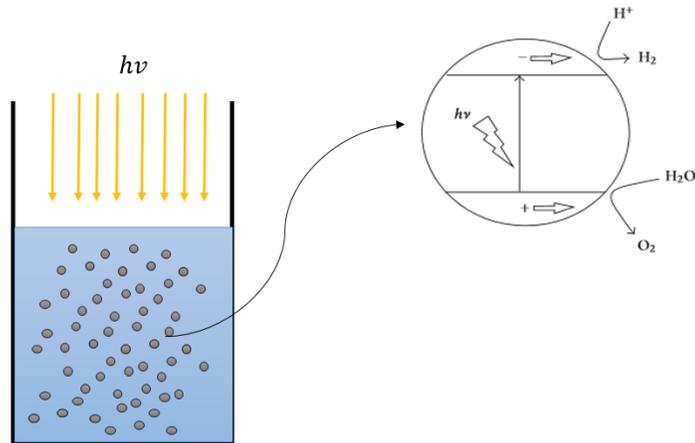


Figura 2.5 Sistema en suspensión de partículas de fotocatalizador para la disociación de agua.

El sistema de partículas tiene la ventaja de ser más simple y menos costoso para su desarrollo y uso que una celda fotoelectroquímica. Además, una gran variedad de materiales pueden ser empleados como fotocatalizadores. Otra ventaja es que la conductividad eléctrica necesaria no es muy alta como la requerida por los fotoelectrodos. Un aspecto importante es la eficiencia de absorción de luz por el catalizador en suspensión puede ser mucho más alta debido a la alta superficie expuesta. Sin embargo, las partículas fotocatalíticas tienen la desventaja de llevar a cabo la separación de portadores de carga de manera menos eficiente que un sistema de foto electrodos, y existen dificultades asociadas con la separación efectiva de la mezcla de hidrógeno y los otros compuestos generados. La Tabla 1 presenta algunas diferencias que existen entre un sistema con catalizador en suspensión y un catalizador inmovilizado [5,30,31].

Tabla 1. Sistema en suspensión del catalizador contra inmovilizado [32].

Catalizador en suspensión	Catalizador inmovilizado
<p>Ventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rápida distribución uniforme del catalizador • Alta área superficial fotocatalítica en relación al volumen del reactor • Limitado a la transferencia de masa • Buen mezclado de las partículas en suspensión • Bajas caídas de presión a través del reactor 	<p>Ventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Operación continua • Mejora la remoción de materiales orgánicos del agua. • No necesita un operación adicional de separación del catalizador
<p>Desventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Requiere un post tratamiento de filtración • Importante dispersión de la luz y absorción en el medio de las partículas suspendidas 	<p>Desventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bajas eficiencias de la luz empleada debido a la dispersión de la luz en el catalizador inmovilizado • Posible desactivación del catalizador y desprendimiento del mismo

2.2.2 Reactor Photo-CREC Water II

El desarrollo y diseño de un sistema de producción de hidrógeno basado en la fotocátalisis heterogénea es un área técnica de gran importancia. La configuración empleada para la producción de hidrógeno en este estudio está basada en el sistema en suspensión del catalizador en agua, empleando el reactor Photo-CREC Water II.

Los reactores Photo-CREC fueron diseñados en principio para la degradación de contaminantes en el agua/aire mediante el uso de radiación UV, empleando catalizadores en suspensión o inmovilizados [33–36]. Actualmente este tipo de reactores han sido considerados en la producción de hidrógeno [20].

El reactor Photo-CREC Water II, consiste en dos tubos concéntricos con una lámpara UV dentro del tubo transparente y en el segundo tubo se encuentra en flujo libre la suspensión fotocatalítica. Este tipo de reactor trabaja en modo por lotes. Cuenta con un tanque de alimentación y de almacenamiento de hermético, el cual se mantiene siempre en agitación,

para evitar que el fotocatalizador se sedimente. El tanque hermético está equipado con puertos de muestreo para la fase líquida y gas.

2.2.3 Energía requerida

La producción de H_2 a través de la disociación de agua 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 2.6**. 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[37].

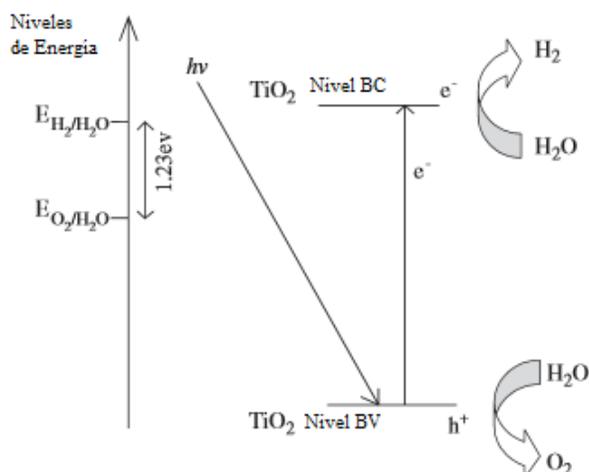


Figura 2.6 Diagrama de potencial de energía para la disociación de agua empelando un material semiconductor [37].

Desde los primeros reportes de la disociación de agua sobre TiO_2 , varios fotocatalizadores fueron desarrollados, pero la eficiencia para este proceso es muy baja [38–40]. 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 H_2 bajo condiciones ambiente. Después de uno de los pioneros estudios en 1980 [41], 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 [42]. 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 la fermentación de la glucosa o sacarosa [43].

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 2.7**.

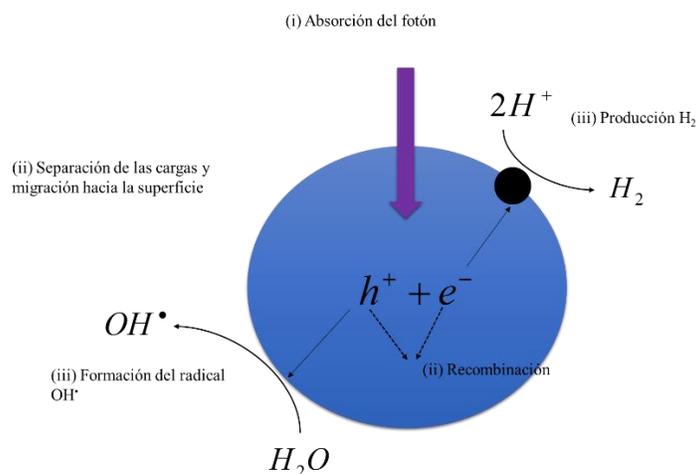


Figura 2.7 Esquema de reacción de producción de hidrógeno con presencia de un agente de sacrificio.

El radical OH^\bullet debido a que es una especie altamente oxidante reacciona con las moléculas presentes del agente de sacrificio, lo cual permite 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 [44].

Este tipo de procesos ofrece una ruta para obtener H₂ 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.

2.2.4 *Fotocatalizadores*

El fotocatalizador empleado con el fin de obtener H₂, por medio de la foto disociación del agua tiene un papel muy importante, ya que debe satisfacer ciertos requisitos y algunas propiedades electroquímicas: (i) capacidad de absorber la luz visible y con una brecha de energía apta para llevar a cabo el proceso de disociación del agua, (ii) capacidad de separar los electrones foto excitados y los huecos, (iii) minimizar las pérdidas energéticas debidas al transporte de carga y la recombinación de los portadores de carga, (iv) estabilidad química contra la corrosión y foto corrosión en ambiente acuoso, (v) capacidad de transferencia de electrones de la superficie del catalizador hacia el agua, (vi) fácil de sintetizar y barato en su producción.

Por lo tanto la estructura electrónica del semiconductor es el principal parámetro a cumplir para ser viable el proceso de la disociación del agua, en la **Figura 2.8**, se presentan diferentes tipos de semiconductores y su posición de la banda de brecha de energía prohibida para llevar a cabo la oxidación/reducción del agua [45].

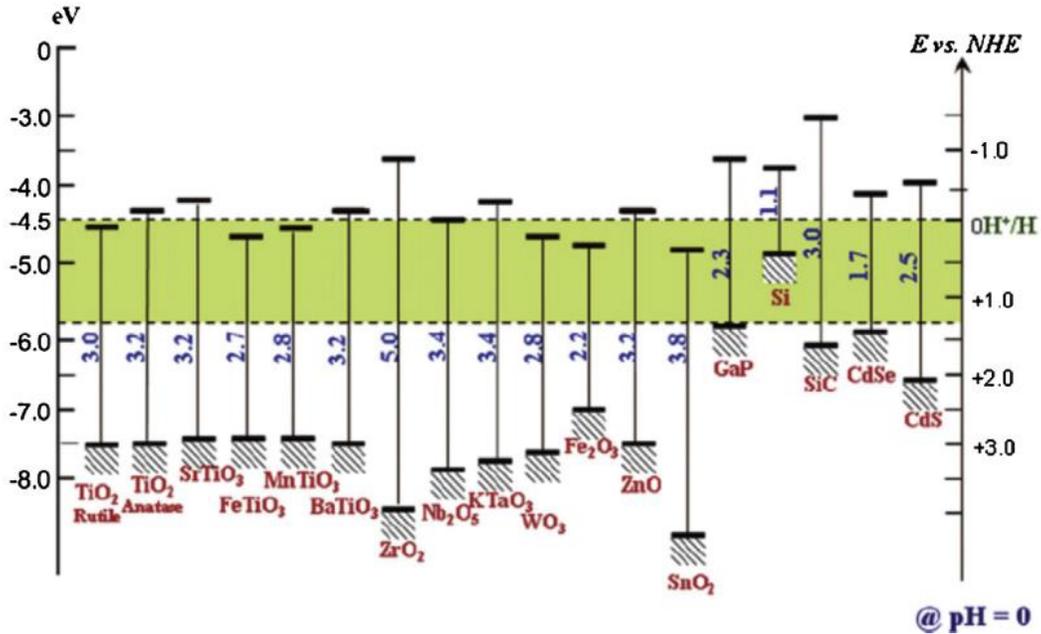


Figura 2.8 Brecha de energía prohibida para diferentes semiconductores y su posición con respecto a los potenciales (NHE) para la oxidación/reducción del agua [45].

De los semiconductores presentados en la **Figura 2.8**, 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 [9,46–49]. Sin embargo, es necesario que estos semiconductores tengan una brecha de energía prohibida mayor al valor teórico, ya que existen procesos de pérdidas energéticas, las cuales son debidas por una barrera de activación en el proceso de transferencia de carga entre el catalizador y el agua, además de la recombinación de los portadores de carga [15]. Y para poder disminuir las pérdidas de energía es necesario conocer de qué depende el transporte de carga.

El transporte de los portadores de carga depende fuertemente de la microestructura y de la superficie del fotocatalizador. En general, la alta cristalinidad tiene un efecto positivo sobre la foto actividad, a diferencia de las fronteras de grano que actúan como centros de recombinación de electrones y huecos, disminuyendo cuando el tamaño de partícula disminuye. Mientras que el área superficial, está determinada por el tamaño de partícula del fotocatalizador, también influye en la eficiencia del transporte de portadores de carga. Para

tener un transporte de carga eficiente, la longitud de difusión de portadores de carga debe ser larga en comparación con el tamaño de las partículas. Por lo tanto, la posibilidad de que los portadores de carga alcancen la superficie aumenta conforme el tamaño de los fotocatalizadores disminuye [50].

Debido a lo anterior, las propiedades como, la brecha de energía prohibida, la cristalinidad y el área superficial del catalizador, son aspectos a tomar en cuenta cuando se planea la síntesis y preparación de semiconductores aptos para la disociación de agua. Por lo tanto un buen fotocatalizador en proceso de producción de hidrógeno por fotocatálisis heterogénea es el TiO_2 por ser un óxido metálico, térmicamente estable, química y biológicamente inerte, y ser no toxico. En cuanto a su cristalinidad TiO_2 presenta tres fases diferentes las cuales son la anatasa, rutilo y broquita, **Figura 2.9**, de las cuales la fase anatasa presenta mayor fotoactivación [51].

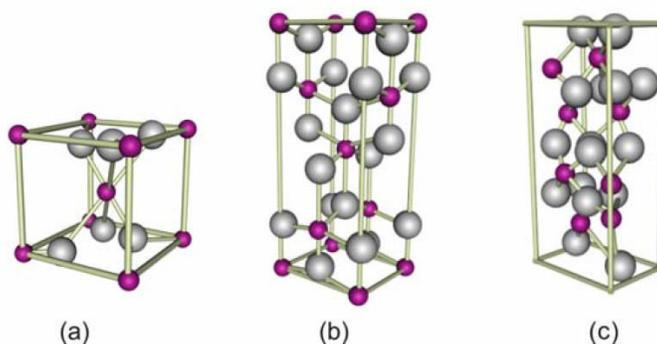


Figura 2.9 Celdas unitarias de (a) anatasa, (b) rutilo y (c) broquita. Las esferas grises y moradas representan a los átomos de oxígeno y titanio respectivamente [51].

La brecha de energía que tiene el TiO_2 es de 3.2 eV [51], lo cual sólo le permite foto activarse mediante radiación UV, debido a estos es necesario modificar el valor dela brecha de energía prohibida o modificarlo superficialmente para mejor el desempeño del fotocatalizador. Para lo cual a continuación se presentan algunas de las técnicas de modificación de fotocatalizadores para incrementar la producción de H_2 .

2.2.5 Modificación de la superficie por depósito de un cocatalizador

El depósito de metales nobles (Pt, Rh, Au, Ni, etc.) u óxidos de metal (como NiO, RuO₂) sobre la superficie del fotocatalizador es una forma efectiva de aumentar la actividad fotocatalítica. Como el nivel del Fermi de estos metales es más bajo que el nivel de la banda de conducción del TiO₂, los electrones foto excitados pueden ser transferidos de la banda de conducción hacia las partículas metálicas depositadas sobre la superficie del TiO₂, mientras que el hueco generado permanece en la banda de valencia, **Figura 2.10**. Esta actividad permite reducir la posibilidad de la recombinación electrón/hueco, resultando en una separación eficiente y reacciones fotocatalíticas fuertes, de este modo se reduce la energía de activación para la reducción/oxidación del agua [52].

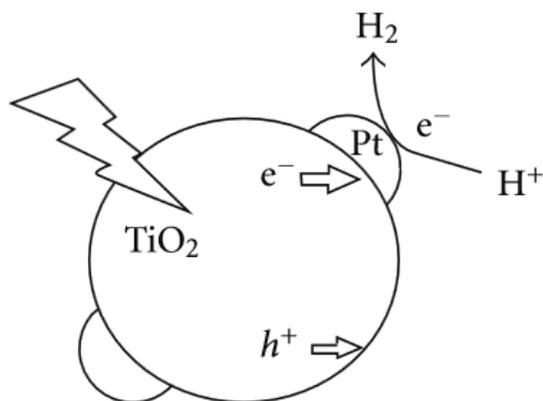


Figura 2.10 Fotocatalizador TiO₂ con Pt como cocatalizador [53].

Se tiene reportado además que la actividad del cocatalizador depende fuertemente sobre la cantidad de cocatalizador depositado sobre la superficie del fotocatalizador. Además, partículas metálicas pequeñas sobre el TiO₂ exhiben un cambio en el nivel de Fermi más negativo, lo cual beneficia la producción de hidrógeno. Pero cuando se excede una cantidad límite, el cocatalizador actúa como un centro de recombinación del par electrón/hueco reduciendo la eficiencia del fotocatalizador [54]. Algunas metodologías para realizar el depósito de Pt sobre TiO₂ ya se han estudiado como la deposición por precipitación, impregnación y foto deposición [25,40,55–60].

2.2.6 Brecha de energía prohibida

En el desarrollo de fotocatalizadores activos bajo luz visible, es necesario tener un control de la estructura electrónica del material. Para esto existen diferentes estrategias para controlar la estructura energética del fotocatalizador, las cuales pueden ser clasificadas en tres formas (i) formación de un compuesto de semiconductor, (ii) aleaciones de semiconductores, (iii) dopado de un anión o catión.

Composito de semiconductor. La mezcla de semiconductores (composito) es una estrategia para desarrollar un material fotocatalizador con respuesta a la luz visible, comenzando desde un fotocatalizador con un amplio valor de brecha de energía prohibida. Esta estrategia es basada en el acoplamiento de dos semiconductores, uno de ellos con una brecha de energía prohibida amplia (semiconductor 1) y el otro con una brecha de energía prohibida pequeña (semiconductor 2) con un nivel de la banda de conducción (BC) más negativo, para que exista una inyección de electrones de la BC del semiconductor con brecha de energía pequeña hacia la BC del otro semiconductor. Esta separación de electrones y huecos se muestra en la **Figura 2.11**.

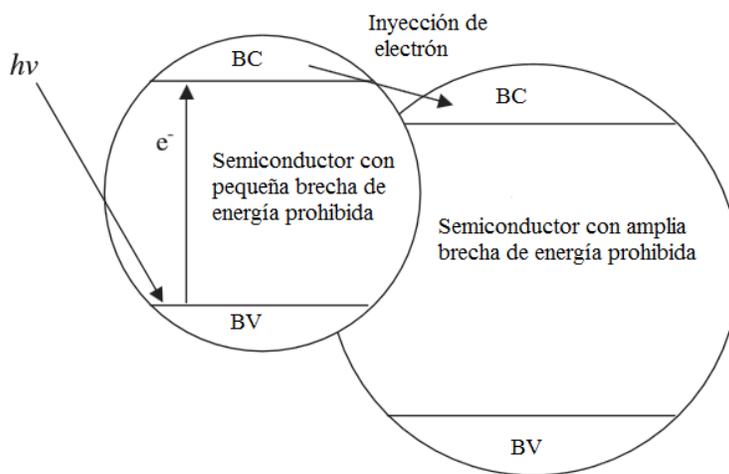


Figura 2.11 Inyección de electrón en un composito semiconductor [23].

Compositos de este tipo han sido reportados con el acoplamiento de CdS ($E_g = 2.4$ eV) con SnO_2 ($E_g = 3.5$ eV), los cuales pueden producir hidrógeno bajo irradiación de luz visible,

empleando como agente de sacrificio EDTA [61]. Por otro lado el acoplamiento TiO_2 con un semiconductor con una brecha de energía prohibida también ha sido investigado y probado siendo más eficiente en condiciones de radiación UV [62], pero esto con en aplicaciones de descontaminación de agua.

Para que las mezclas de semiconductores tengan éxito en la producción de hidrógeno por fotocátalisis heterogénea, se deben cumplir las siguientes condiciones: (i) los semiconductores deben estar libres de foto corrosión, (ii) el semiconductor 2 debe ser excitado con luz visible, (iii) el nivel energético de la BC del semiconductor 2 debe ser más negativo que la brecha de energía del semiconductor 1, (iv) la BC del semiconductor debe tener un nivel energético más negativo que el nivel de la reducción del agua, (v) y la inyección del electrón debe ser de manera rápida para una buena eficiencia.

Aleaciones semiconductores. Una segunda estrategia para extender la respuesta de un semiconductor bajo luz visible involucra hacer una solución sólida entre semiconductores con una amplia y estrecha brecha de energía prohibida con una red cristalina similar, **Figura 2.12.**

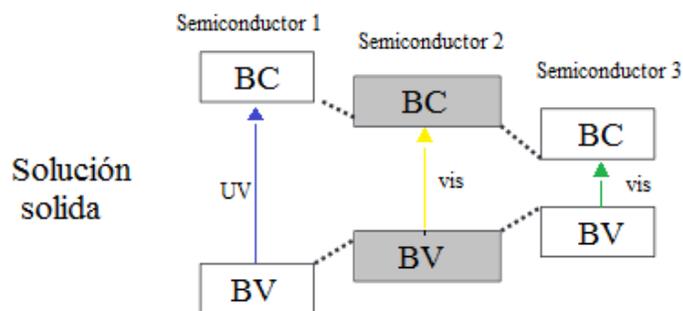


Figura 2.12 Diagrama de bandas de una solución sólida de tres semiconductores.

Las soluciones sólidas de dos o más semiconductores son formadas cuando las estructuras cristalinas se intercalan. En estos sistemas, la brecha de energía prohibida puede modificarse dependiendo de los componentes de la solución sólida. Los componentes de esta solución sólida tiene como objetivo que cada semiconductor que la compone se fotoactivo a una longitud de onda característica, y que al final se tenga un material compuesto que absorba

todo el rango de longitudes de onda de la luz visible. Ejemplos de aleaciones de semiconductores son GaN-ZnO, AgInSe₂-ZnSe, g-C₃N₄, y ZnS-AgInS₂ [7,63,64].

Dopado con anión o catión. Metales de transición y tierras raras han sido investigados como iones que pueden dopar a óxidos semiconductores como el TiO₂, incrementando la actividad fotocatalítica. El remplazo de un catión en la red cristalina de un semiconductor con una brecha de energía amplia crea niveles energéticos dentro de la brecha de energía prohibida del fotocatalizador, lo cual facilita la absorción en el rango del espectro visible, **Figura 2.13** [24].

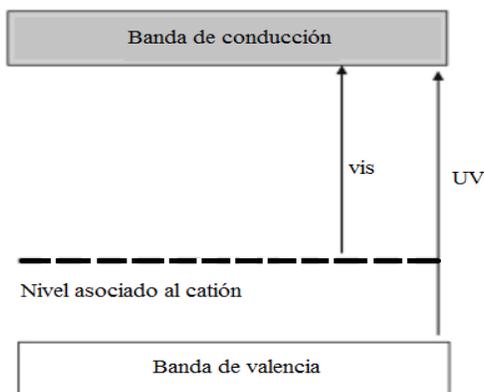


Figura 2.13 Diagrama de bandas de un semiconductor dopado con un catión.

Otra forma de modificar la brecha de energía prohibida de un semiconductor es con la inserción de aniones en la estructura cristalina del material. Algunos cationes como nitrógeno, azufre o carbono pueden sustituir oxígenos de la red cristalina del TiO₂, reduciendo la brecha de energía, **Figura 2.14**. En este caso es necesario controlar el número de defectos para que estos no actúen como centros de recombinación de los portadores de carga reduciendo la eficiencia del fotocatalizador [65,66].

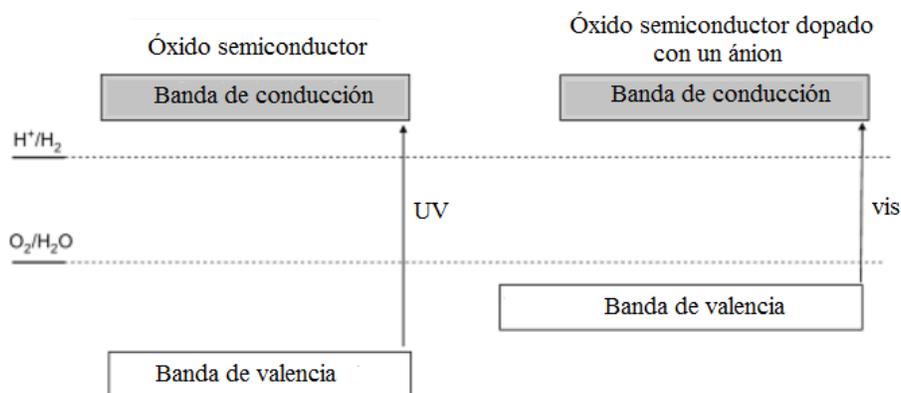


Figura 2.14 Diagrama de bandas de un semiconductor dopado con un anión.

Teniendo en cuenta las diferentes estrategias por las cuales se puede mejorar la respuesta de un fotocatalizador a la luz visible o para evitar la recombinación de los portadores de carga, se plante síntesis y de preparación de fotocatalizadores a base de TiO_2 por medio de la metodología sol-gel e impregnación, lo cual permitirá generar materiales semiconductores dopados o con un presencia de un cocatalizador como el platino.

2.3 Eficiencias Cuánticas (Quantum yields, ϕ)

Uno de los parámetros importantes en sistemas fotocatalíticos, son las eficiencias cuánticas las cuales permiten comparar diferentes tipos de catalizadores para un mismo proceso. La eficiencia cuántica de un catalizador está definida por el número de moléculas foto producidas o foto convertidas por el número de fotones absorbidos por el catalizador. La eficiencia cuántica para la producción de hidrógeno se presenta a continuación [24,45,67]:

$$\phi = \frac{\text{moles de H}^\bullet \text{ producidos}}{\text{número de fotones absorbidos por fotocatalizador}} \quad 2-11$$

Pero en sistemas de producción de hidrógeno donde está presente un agente de sacrificio, cambia la anterior definición, para tener en cuenta el número de radicales OH^\bullet que se producen simultáneamente y reaccionan con el agente de sacrificio. La siguiente ecuación representa la eficiencia cuántica global [4].

$$\varphi = \frac{\text{moles de H}^\bullet + \text{moles de OH}^\bullet}{\text{número de fotones absorbidos por fotocatalizador}}$$

2-12

2.4 Trabajos previos en el Reactor Photo-CREC Water II

Existen estudios de producción de hidrógeno empleando el reactor Photo-CREC Water II, empleando catalizadores de TiO₂ con Pt como cocatalizador y como agente de sacrificio glicerol y etanol.

De los cuales 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 [20].

Por otro lado, se tiene reportado que en condiciones ácidas (pH = 4.0) empleando como agente de sacrificio etanol, con un fotocatalizador de TiO₂ y Pt, la producción de hidrógeno alcanzada durante seis horas es de 0.3 μmol/cm³ 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 μmol/cm³) con una eficiencia cuántica de 8 % [20].

La fotocatálisis heterogénea ofrece un camino promisorio de producción de hidrógeno, para lo cual es necesario tener el estudio de todos los fenómenos englobados en la disociación del agua mediante este método. Para lo cual se debe enfocar en varios campos de estudio como lo son el fotocatalizador y el agente de sacrificio. En este estudio se pretenden comparar diferentes tipos de síntesis y preparación de fotocatalizador empleando TiO₂ modificado con algún metal noble como el Pt, buscando mejorar la producción de hidrógeno, lo permite tener un material que no presenta problemas de foto corrosión, y es estable durante el proceso de producción de hidrógeno. Además del agente de sacrificio etanol, con el fin de detectar los intermediarios producidos y proponer una red de reacciones químicas que mejoren o modifiquen al sistema ya reportado por el grupo de trabajo.

CAPÍTULO 3

3 Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

Los métodos de preparación de catalizadores basados en TiO_2 , e impregnados con Pt por los métodos de impregnación húmeda e incipiente y dopando al TiO_2 con Pt por el método de sol-gel, cada método con un rango de 0 a 1.7 % p/p de Pt, permitirán obtener una velocidad de producción de hidrógeno mayor a $0.3 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ y una eficiencia del reactor superior al 8 %.

3.2 Objetivo General

Contribuir en el estudio de la producción de Hidrógeno mediante la síntesis y caracterización de catalizadores de dióxido de titanio, por los métodos de impregnación húmeda e incipiente con Pt y dopado por el método sol-gel con Pt, en el rango de 0 % a 1.7 % p/p de Pt, y probarlos en el reactor Photo-CREC Water II modificado usando luz UV y etanol como consumidor de huecos, en atmósferas de Ar y CO_2 .

Objetivos particulares

- Sintetizar catalizadores con diferentes cargas de Pt en el rango de 0 % a 1.7 % p/p sobre la superficie del TiO_2 por el método de impregnación incipiente.
- Sintetizar catalizadores con diferentes cargas de Pt en el rango de 0 % a 1.7 % p/p sobre la superficie del TiO_2 por el método de impregnación húmeda.
- Sintetizar catalizadores con diferentes cargas de Pt en el rango de 0 % a 1.7 % p/p para dopar al TiO_2 por el método sol-gel.
- Caracterizar los diferentes tipos de fotocatalizadores para obtener sus propiedades estructurales BET (área superficial), XRD (fases cristalográficas), espectroscopia UV-Vis RD (brecha de energía prohibida)
- Realizar experimentos en el reactor Photo-CREC Water II modificado con los catalizadores sintetizados para estudiar el efecto de la carga del platino en la producción del hidrógeno, con atmósfera de Ar y CO_2 , y etanol como agente de sacrificio.
- Identificar y cuantificar al etanol y a todos los intermediarios presentes en la fase líquida, usando el HPLC con detector de índice refracción.

- Identificar y cuantificar al etanol y a todos los intermediarios presentes en la fase gas, usando el GC con detector de TCD y FID.
- Proponer el esquema cinético o red de reacciones, involucrando al etanol e intermediarios, basados en los compuestos detectados.
- Calcular las eficiencias cuánticas del reactor para los diferentes catalizadores sintetizados.

CAPÍTULO 4

4 Método Experimental

En este capítulo se describe el reactor utilizado para llevar a cabo los experimentos de producción fotocatalítica de hidrógeno, así como la caracterización de la lámpara empleada. Se presenta el proceso para la síntesis de los catalizadores a base de TiO_2 y Pt, mediante tres metodologías diferentes. Además, se explica a detalle el análisis y técnicas usadas para la identificación de los productos y subproductos de reacción. La síntesis y preparación de catalizadores se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de ingeniería de las reacciones y en el laboratorio de electroquímica, Campus Siglo XXI UAZ, y los experimentos de producción de hidrógeno se realizaron en el Laboratorio CREC de la Universidad de Western Ontario.

4.1 Reactor Photo-CREC Water II para producción de hidrógeno

Para la producción de hidrógeno vía disociación del agua se hizo uso del 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.

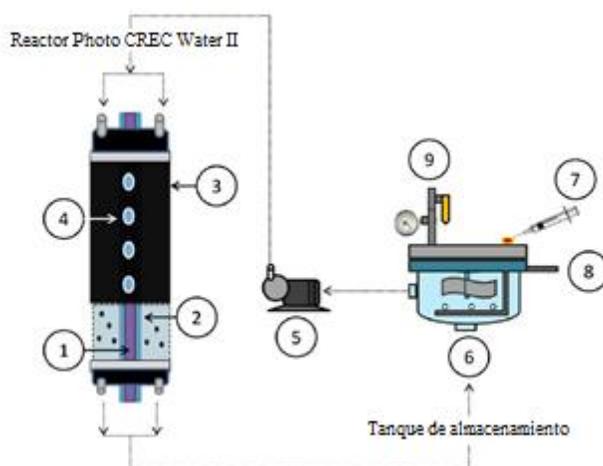


Figura 4.1 Diagrama del reactor Photo-CREC Water II modificado para producción de H_2 .

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) y tiene un relativo bajo costo. En Tabla 2 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 espectroradiométricas. 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 Ar o 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. En la Tabla 2 se encuentran las dimensiones geométricas y parámetros de los equipos que conforman este reactor.

Tabla 2 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 0.9 g de catalizador, usando H₂SO₄ 2 M para ajustar el pH a un valor de 4.0.

4.2 Caracterización de la lámpara

Debido a que la luz emitida por lámpara es parte esencial en la producción de hidrógeno vía disociación del agua, es necesario caracterizar la lámpara para después determinar la cantidad de fotones absorbidos por el fotocatalizador. El equipo empleado en la realización de las mediciones para la radiación fue un radiómetro, y un espectro foto radiómetro.

El radiómetro digital UVX-36 marca UVP mide el flujo de radiación total que alcanza un sensor circular de 0.9 cm de diámetro, el cual es capaz de detectar intensidades UV en el rango de 1.0×10^{-7} a 2.0×10^{-2} W/cm².

El radiómetro se encuentra instalado en una unidad LTU (Lamp Testing Unit) desarrollado en el Laboratorio CREC, esta unidad consiste en una cámara opaca, un soporte para la lámpara y un riel donde se encuentra el sensor a una distancia de 1.67 cm de la lámpara. El sensor se puede desplazar a lo largo de un riel el cual hace mediciones de la irradiación axial y está graduado en unidades por pulgada ó centímetros **Figura 4.2**.



Figura 4.2 Representación de la unidad LTU.

También se hacen mediciones de la lámpara dentro del reactor sin el tubo interno Pyrex utilizando los aparatos radiómetro y espectrofotorradiómetro. Esto se hace empleando tubos colimadores colocados en las diferentes ventanas de reactor y también para fijar la posición del sensor.

Seguido esto se coloca el tubo Pyrex dentro del reactor y se hacen las mediciones nuevamente para cuantificar el porcentaje que es emitido ahora por la lámpara hasta las ventanas del reactor. Se carga el reactor con agua destilada y se repiten las mediciones con el espectrofotorradiómetro.

4.3 Determinación la radiación absorbida en el reactor Photo-CREC Water II

El método experimental para la determinación de la velocidad de fotones absorbidos por el fotocatalizador consiste en hacer mediciones, del flujo neto de radiación por la lámpara a través de las siete ventanas del reactor, empleando el espectro foto radiómetro marca Stellar Net, bajo las siguientes condiciones (1) cuando el reactor contiene solo la mezcla agua/etanol, (2) cuando se tiene la mezcla agua/etanol y el catalizador.

Esto permite medir primeramente los fotones que alcanzan la superficie del reactor (sin catalizador) y después medir cuantos fotones son transmitidos cuando se tiene la suspensión del catalizador en el reactor. Y por diferencia se puede obtener la velocidad fotones fueron absorbidos por el fotocatalizador.

4.4 Síntesis de los catalizares de TiO₂ modificado con Pt.

Los fotocatalizadores a base de dióxido de titanio modificados con platino se sintetizaron por tres metodologías diferentes: método por impregnación incipiente, impregnación húmeda y sol-gel. A continuación se describen a detalle cada metodología.

Método por impregnación incipiente (A). Dióxido de titanio DP25 (Evonik Degussa Co.) y H₂PtCl₆•H₂O (99.9 % en peso, Sigma-Aldrich Co.), fueron empleados como semiconductor soporte y como precursor de Pt respectivamente. DP25 fue secado a 140 °C por un periodo de 6 h antes de llevar a cabo la impregnación para desorber el agua y otras especies

potencialmente presentes en las partículas de TiO₂. Por otro lado el precursor de Pt fue disuelto en 4 mL de agua destilada.

La impregnación de Pt se llevó a cabo en condiciones de vacío con continuo mezclado del soporte. Tomando como primera impregnación, 2 ml de la solución de Pt agregando gota a gota a 5 g de TiO₂. El material resultante se calentó hasta 140 °C durante 30 min con una rampa de calentamiento de 4.6 °C/min, y permaneció a esa temperatura durante 140 °C. Esto permite evaporar el agua del TiO₂, la torta catalítica resultante fue molida en un mortero y tamizada.

Seguido de esto, una segunda impregnación fue llevada a cabo utilizando los 2 mL restantes de la solución que contenía al Pt y agregando de similar forma al paso anterior a los 5 g del TiO₂. Con esta segunda impregnación fue necesario secar el material a 160 °C por 3 h con una rampa de temperatura de 5.3 °C/min. La torta catalítica resultante fue molida en un mortero y tamizada para obtener un tamaño de partícula homogéneo.

Además, las partículas resultantes fueron calentadas a 450 °C con una rampa de temperatura de 7.5 °C/min y calcinadas a esa temperatura por 3 h. Finalmente, el fotocatalizador se puso dentro de un reactor con un flujo de 1 cm³/s de una mezcla reductora Ar/H₂ (90/10 %, Praxair). Todo esto para tener como producto final partículas de platino (Pt⁰) formadas sobre la superficie del TiO₂.

Impregnación húmeda (B). 2 gramos de DP25 TiO₂, fueron puestos en una solución de 10 ml de agua desionizada, en continua agitación. La solución dopante fue preparada con H₂Pt(NO₂)SO₄ a diferentes concentraciones para obtener diferentes cargas de platino (0.4, 0.8, 1.7 %) sobre el TiO₂. Esta solución dopante fue adicionada al TiO₂, y se mantuvo en agitación por una hora. Después, para poder obtener partículas de Pt metálico sobre el soporte se agregó un agente reductor, NaBH₄ 0.03 M, y esta solución final se dejó en reposo durante 10 h. Los últimos pasos fueron filtrar la solución y calcina el catalizador con un pre secado a 110 °C por una hora y después a 450 °C por 3 h.

Sol-gel (C). La síntesis del sustrato de TiO_2 y la etapa de dopado fue obtenida 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.

Primeramente el 70 ml del solvente orgánico fue puesto bajo agitación continua y burbujeo de nitrógeno, esto 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. Lo siguiente para el proceso de hidrolisis fue llevar agregar agua 70 ml sin y con dopante ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{SO}_4$) para obtener las cargas de Pt de 0, 0.4, 0.8, 1.7 %. De igual forma que el método anterior para obtener el estado metálico del Pt, se empleó NaBH_4 0.03 M.

En el siguiente paso se transfirió la solución a viales de Teflón y estos fueron puestos de un sistema de reacción por microondas Milestone con una potencia de 1200 W y una temperatura máxima de 215 °C por 30 min. La solución resultante se dejó reposar por 1 h para después ser filtrada, lavada y posteriormente secado el polvo a 110 °C y finalmente calcinar a 450 °C por 3 h, empleado la misma rampa de temperatura que los métodos anteriores.

4.5 Métodos de caracterización de los fotocatalizadores

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por área superficial específica, difracción de Rayos X, y espectroscopia UV-Vis RD.

El área superficial específica fue determinada por un analizador de áreas superficiales BET Micrometrics, ASAP 2010, y usando nitrógeno para la adsorción. Las muestras de catalizador fueron secadas y desgasificadas en un matraz tubular a 250 °C por al menos 3 h antes de la adsorción. Los resultados fueron analizados en un software Atosorb ASAP 2010, versión 5.02.

La fase cristalográfica de los fotocatalizadores fue investigada empleando un difractometro de Rayos X RIGAKU Ultima IV. Este instrumento tiene las características de un haz de rayos X de 3 kW con un ángulo 2θ de alta precisión horizontal.

4.6 Técnicas analíticas

Se emplearon dos unidades de cromatografía de gases (GC) manufacturadas por Shimadzu. Un equipo GC-2010 con una columna empacada Grace Hayesep D 100/120 con una malla de tamaño nominal de 9.1 m x 2 mm x 2 μ m, que fue empleada para separar H₂ de la mezcla de gases presentes en el tanque del reactor. El segundo equipo fue un GC-2014 con una columna empacada Altech porapak-Q 80/100 con un tamaño de malla nominal de 1.83 m x 3.175 mm x 21.59 mm SS, dicha columna se implementó para la detección de compuestos presentes como intermediarios de la reacción del etanol con el catalizador. Además, estos GC cuentan con un TCD (thermal conductivity detector) y un FID (Flame ionization detector) para cuantificar las diferentes especies. Como gas acarreador se empleó argón y helio de ultra alta pureza (Praxair 99.999 %) en el GC-2010 y en el GC-2014, respectivamente. El uso de argón como gas de acarreo en el GC-2010 permitió incrementar la sensibilidad para detectar el H₂ en el TCD. Ambos GC cuentan 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 y líquidos. El método analítico para la detección de las diferentes especies en los GC es presentado a detalle en el Apéndice A y Apéndice C.

Por otra parte, un HPLC UFLC-Shimadzu con una columna Supelcogel C-610H de 30 cm x 7.8 cm ID fue empleada para identificar y cuantificar otras especies además del etanol presente en el agua. El HPLC fue dispuesto con dos detectores un UV (LC-20AB) y un RID-10A para la cuantificación de las especies químicas a varios tiempos de irradiación en el reactor. Cada muestra fue filtrada empleando un filtro de 13 mm PTFE GD/X (Whatman, 0.2 mm) antes de comenzar el análisis. Las curvas de calibración empleadas así como los detalles de los parámetros del equipo están indicados en el Apéndice C.

4.7 Análisis de peróxido de hidrógeno

Uno de los compuestos de gran interés en este trabajo es el peróxido de hidrógeno, cual se pudo identificar como intermediario, y cuantificar mediante el método de titulación con permanganato de potasio ($KMnO_4$), a una concentración de 0.15 mM.



Se tomaron muestras líquidas del tanque de almacenamiento del reactor a tiempos de 0 h, 0.5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, y 6 h, a un volumen de 20 mL. De los cuales se tomaban 5 mL para cada titulación en condiciones ácidas, se agregó gota a gota de $KMnO_4$, en agitación constante y en un baño frío, hasta que se percibiera el cambio de color de la solución a un rosa pálido. De cada muestra tomada del reactor se hicieron por lo menos 3 valoraciones para tener el valor promedio del peróxido de hidrógeno.

CAPÍTULO 5

5 Resultados experimentales y discusión

5.1 Caracterización de la lámpara

En esta primera parte se presentan las evaluaciones experimentales midiendo la radiación de la lámpara BLB. Las cuales permitirán obtener la velocidad de fotones absorbidos por los fotocatalizadores, mediante el balance macroscópico de radiación de energía luminosa. Esto permitirá en secciones futuras obtener las eficiencias cuánticas globales de este sistema fotocatalítico.

5.1.1 Caracterización de la lámpara BLB

Para determinar el espectro de la energía de la lámpara BLB se empleó un espectrómetro radiómetro StellarNet EPP2000C-25 LT16, midiendo a través de las ventanas de silica laterales en el reactor Photo-CREC Water II. **Figura 5.1** presenta un espectro típico de irradiación de UV cercano emitido en el intervalo de 340 nm hasta 440 nm.

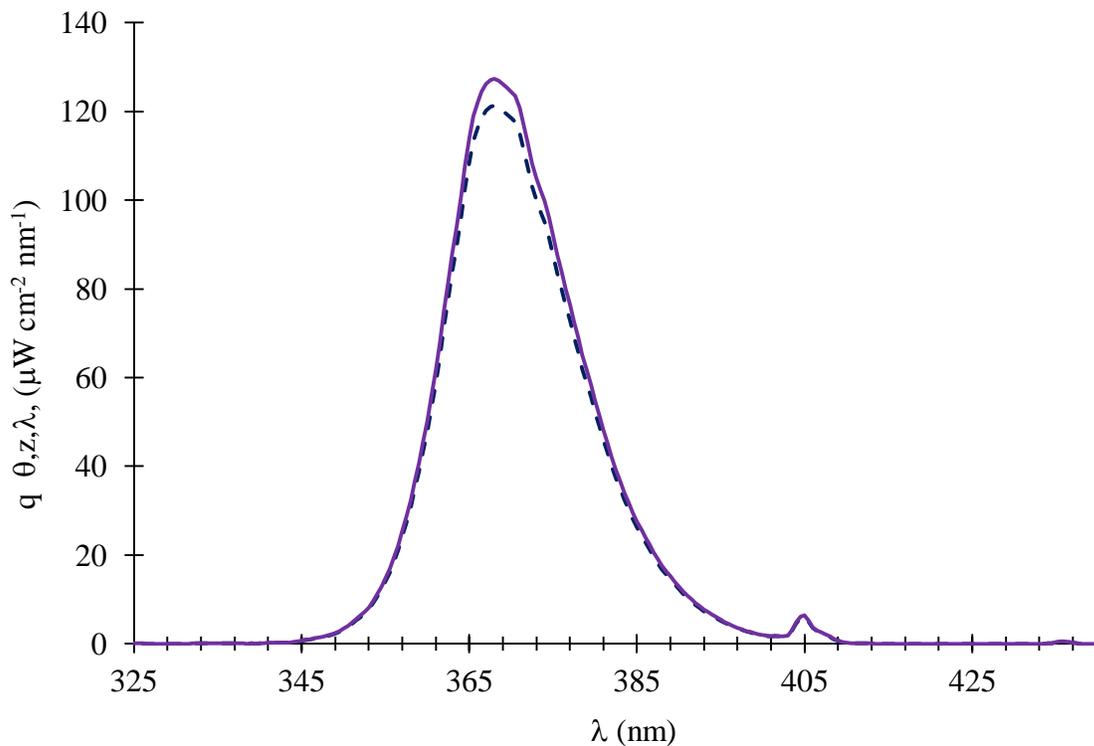


Figura 5.1 Espectro de irradiación de UV la lámpara USHIO BLB, (—) espectro de la lámpara sin la presencia del vidrio pyrex interno, (---) espectro medido con la presencia del vidrio pyrex interno.

Se puede observar que existe una ligera disminución del espectro de irradiación medido con el tubo interno de pyrex. Esto se debe a la cantidad de energía que absorbe el vidrio la cual corresponde a un 4 % aproximadamente de la irradiación de la lámpara BLB.

Como se muestra en la **Figura 5.1**, todos los fotones tienen una longitud de onda que corresponde a una energía suficiente para promover los electrones de la banda de valencia del catalizador modificado con Pt, debido a que la brecha de energía prohibida es de 2.7 eV con una longitud de onda asociada de 420 nm. En principio todos los fotones contribuyen a las transformaciones fotocatalíticas y a partir de la irradiación de lámpara BLB, **Figura 5.1**, se puede calcular la energía promedio del fotón (E_{av}) mediante la siguiente ecuación [68].

$$E_{av} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda)E(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda)d\lambda} \quad 5-1$$

Donde $I(\lambda)$ corresponde a la intensidad de la luz empleada (W/cm^2), la cual es igual a la integración del gráfico anterior,

$$I(\lambda) = \int q(\theta, z, \lambda, t)d\lambda \quad 5-2$$

$E(\lambda)$ es la energía del fotón a una longitud de onda específica. Para resolver la anterior ecuación es necesario sustituir cada componente, 5-3.

$$E_{av} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q(\theta, z, \lambda, t) \frac{E(\lambda)}{\text{photon}} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q(\theta, z, \lambda, t) d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q(\theta, z, \lambda, t) \frac{hc}{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q(\theta, z, \lambda, t) d\lambda} \quad 5-3$$

De tal forma que en la ecuación 5-3, su primer término se puede simplificar de la siguiente forma:

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q(\theta, z, \lambda, t) \frac{hc}{\lambda} d\lambda = hc \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{q(\theta, z, \lambda, t)}{\lambda} d\lambda \quad 5-4$$

Para resolver esta ecuación se integra un gráfico (**Figura 5.2**) q/λ vs λ , y para el término que divide en la ecuación 5-3, se integra la **Figura 5.1**. Finalmente se obtienen la energía promedio del fotón:

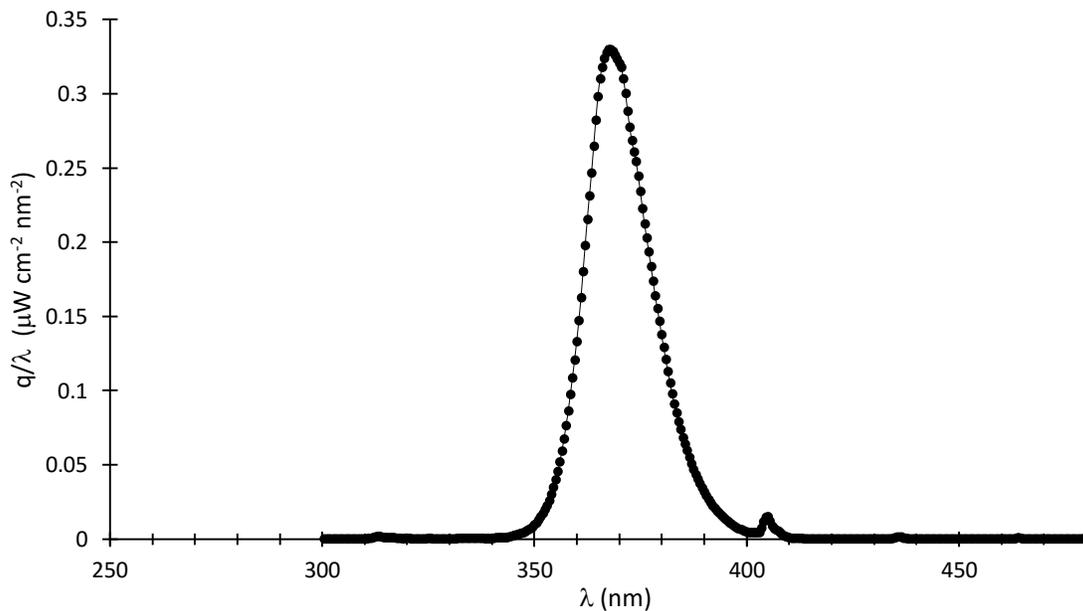


Figura 5.2 q/λ vs λ .

Las integrales fueron hechas empleando el software Origin 8.0 (método del trapecio), el valor de la integral de la **Figura 5.2** es de $1.8 \times 10^{-6} \text{ J nm /fotón}$, y de la Figura 5.1 su integral es igual a 2407 μW/cm^2

$$E_{av} = \frac{hc \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{q(\theta, z, \lambda, t)}{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q(\theta, z, \lambda, t) d\lambda} = \frac{6.4884 \frac{\mu W}{cm^2 nm} \left(1.8 \times 10^{-16} \frac{J nm}{foton} \right)}{2407 \frac{\mu W}{cm^2}} = 5.3583 \times 10^{-19} \frac{J}{foton}$$

Este valor de la energía promedio por fotón es parámetro a considerar para calcular el número de fotones absorbidos por el catalizador como se mostrara más adelante en el balance macroscópico de radiación.

Por otro lado, empleando la unidad LTU se midió la distribución de la radiación axial de la lámpara. La **Figura 5.3** muestra el perfil de irradiación obtenido con el radiómetro.

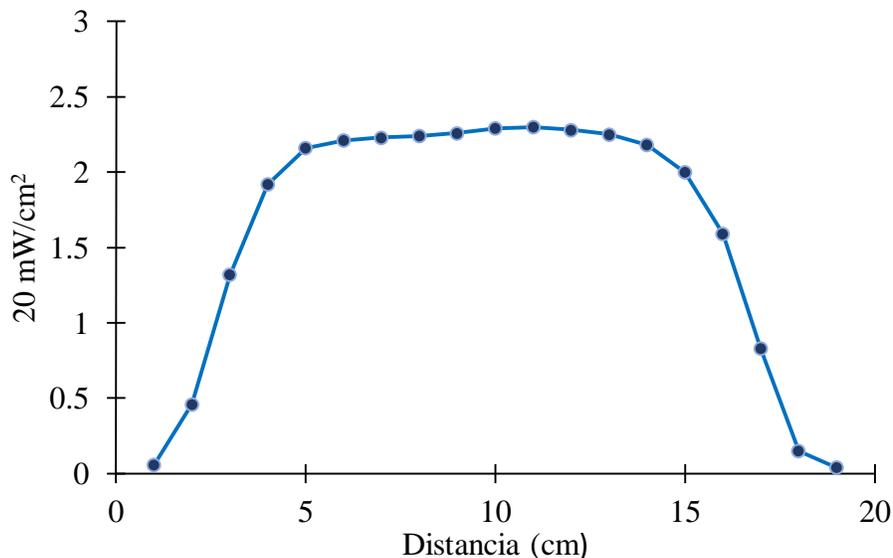


Figura 5.3. Distribución del flujo axial de radiación de la lámpara USHIO BLB.

El factor en la escala de las ordenadas indica que la lectura real es el valor medido dividido entre 20, debido a la escala del equipo. Se puede notar que el perfil de flujo axial de la radiación es simétrico, lo cual es importante para que exista una distribución homogénea de

la irradiación dada por la lámpara dentro del reactor. Únicamente los extremos están menos irradiados, y esto eventualmente puede implicar que en los extremos no exista suficiente radiación para activar al catalizador y que únicamente la región central de la meseta se apta para la reacción.

5.1.2 Balance macroscópico de radiación

Usando un volumen de control dentro del reactor, con la forma de un cubo que rodea al haz de luz, se puede obtener un balance macroscópico de radiación. Lo cual permite obtener el número de fotones absorbidos por el fotocatalizador por unidad de tiempo.

La radiación emitida por la lámpara es P_l y es igual a la irradiación absorbida en el vidrio más la radiación que se regresa por el efecto espejo más la radiación que logra entrar a la sección anular.

$$P_l = P_{absvidro} + P_{back} + P_i \quad 5-5$$

A su vez la irradiación que entra a la sección anular es la suma de la irradiación transmitida más la irradiación absorbida por el catalizador.

$$P_a = P_i - P_t \quad 5-6$$

Donde P_a es la velocidad de fotones absorbidos por el catalizador, P_i es la velocidad de fotones que entra a la región anular, P_t es la velocidad de fotones transmitidos con la presencia del fotocatalizador en suspensión, todos estos en unidades de Einstein s^{-1} o Einstein h^{-1} .

Para obtener estas velocidades se hicieron mediciones con el espectro radiómetro a través de las ventanas del reactor, primeramente teniendo en el reactor solo la mezcla de agua y etanol para medir la P_i o sea la irradiación que entra a la región anular. Después se hicieron estas mismas mediciones pero con la presencia del fotocatalizador, para obtener la velocidad de los fotones absorbidos en el catalizador, empleando la siguiente ecuación.

$$P = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} q(\theta, z, \lambda, t) r d\theta dz d\lambda}{E_{av}} \quad 5-7$$

Evaluando la triple integral de la siguiente forma, y sólo quedando un integral con respecto a la coordenada z del flujo neto de radiación emitido por la lámpara:

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_0^L \int_0^{2\pi} q(\theta, z, \lambda, t) r d\theta dz d\lambda = R2\pi \int_0^L q(\theta, z, \lambda, t) dz$$

Donde R es el radio externo del tubo externo del reactor o sea, donde se encuentran la ventana y el sensor de medición, L es la longitud de la lámpara. La integral simple se determinó como el área bajo la curva de las mediciones de q a las diferentes longitudes de onda, **Figura 5.1**.

Este procedimiento se realizó para los tres tipos de catalizadores, en la Tabla 3 se muestran los resultados promedio de la velocidad de fotones absorbidos por cada catalizador.

Tabla 3 Velocidad de fotones emitidos por la lámpara BLB emitidos y absorbidos por el catalizador.

<i>Tipos de catalizadores</i>	P_i (Einstein/h)	P_t (Einstein/h)	P_a (Einstein/h)
<i>Impregnación incipiente</i>	0.0185	0.0028	0.0157
<i>Impregnación húmeda</i>	0.0183	0.0025	0.0158
<i>Sol-gel</i>	0.0188	0.0081	0.0107

Donde P_i es irradiación medida sin catalizador (mezcla agua/etanol) y P_t es la irradiación medida con el catalizador en suspensión. Como se puede observar de los resultados anteriores no existe una diferencia entre los fotocatalizadores preparados por impregnación incipiente y húmeda. Esto puede ser debido a que ambas metodologías parten del TiO_2 DP25 y con las impregnaciones no se cambian sus propiedades en cuanto la cantidad de fotones que pueden absorber. En cambio el catalizador por sol-gel tiene un valor menor en cuanto a la velocidad

de fotones absorbidos, una de las razones puede ser a que este material tenga una menor dispersión dentro del reactor lo cual disminuya los fotones que absorbe.

Se sabe que concentración óptima de catalizador para los tres casos se obtiene incrementando gradualmente la concentración de catalizador y estudiando el comportamiento de la absorción de irradiación. Cuando esta última no cambia con el incremento de catalizador, se considera haber alcanzado la concentración óptima. Para el caso del catalizador por impregnación incipiente la concentración óptima es 0.15g/L, [20].

5.2 Caracterización de los fotocatalizadores

Las características estructurales, afectan directamente a la actividad foto catalítica de los materiales semiconductores. Dentro de estas características se encuentran el área superficial y el volumen de poro. A mayor área superficial y volumen de poro existen más sitios activos donde se puede llevar a cabo la evolución de hidrógeno vía disociación de agua.

5.2.1 Área superficial

El área superficial fue calculada a través de los gráficos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución del volumen de poro fue estimada a partir del modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [69].

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P_0}{P} \right) + \frac{1}{V_m C}$$

Donde P y P_0 son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, V es el volumen de gas adsorbido, y V_m es el volumen de gas adsorbido la monocapa, y C es la constante de BET.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Donde E_1 es el calor de adsorción para la primera capa, y E_L es el calor de adsorción de la segunda y capas más altas. El cálculo del área superficial se realiza graficando una línea recta con $1/V[(P_0/P)]$ en el eje y, y en el eje x P_0/P , de donde la pendiente (m) y la ordenada al origen permiten (b) calcular el volumen de la monocapa y C .

$$V_m = \frac{1}{m+b}$$

$$C = 1 + \frac{m}{b}$$

Finalmente se calcula el área superficial (S_{BET}) con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_s}{V_a}$$

Donde N es el número de Avogadro, s área que ocupa cada molécula de adsorbato (para nitrógeno valor de 0.162 nm^2) adsorbentes, y a es la masa de la muestra.

La **Figura 5.4** presenta las isothermas de adsorción y desorción características de los materiales sintetizados por impregnación húmeda, las cuales son muy semejantes a las obtenidas por el método de impregnación incipiente. Lo anterior se atribuye a que ambas metodologías únicamente depositan al Pt sobre la superficie del TiO_2 DP25 comercial y por lo tanto no existe gran cambio en su área superficial.

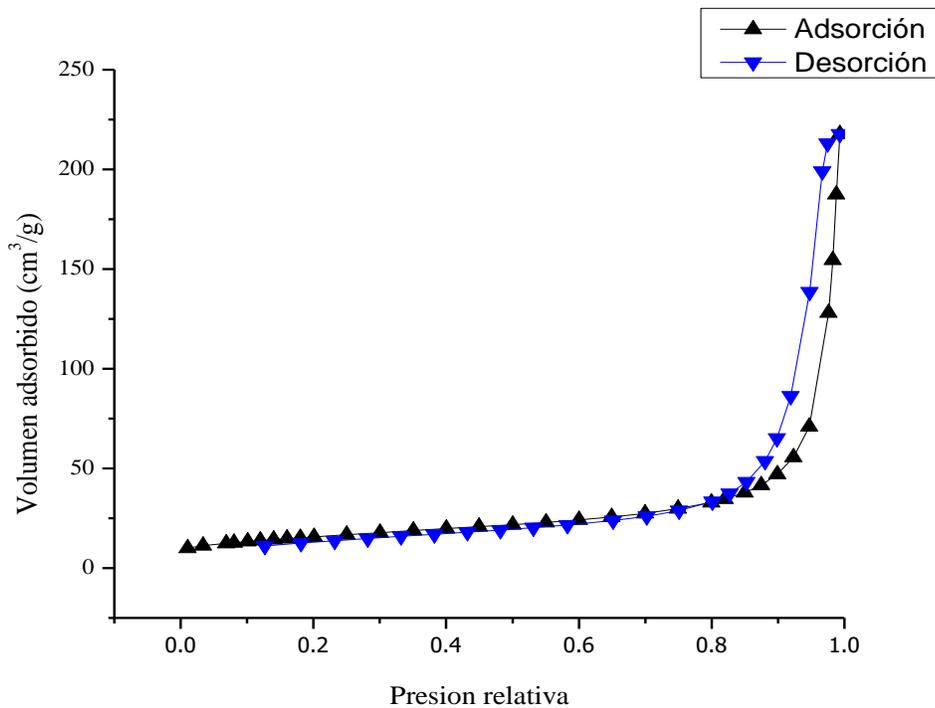


Figura 5.4 Isothermas características de adsorción-desorción de N_2 en el fotocatalizador de TiO_2 modificado por impregnación húmeda de Pt.

La **Figura 5.4** presenta isothermas del tipo V dentro de la clasificación de la IUPAC. Esta curva característica es indicativa de interacciones débiles entre el N_2 y el TiO_2 del mismo

modo que las de Tipo III. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. El ciclo de histéresis que se presenta con estos catalizadores pertenece al tipo H₁, el cual se obtiene a partir de poros muy angostos debido a aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, IUPAC.

La **Figura 5.5** presenta la isoterma de adsorción de los materiales sintetizados por la metodología sol-gel, para una carga de platino de 1.7 %.

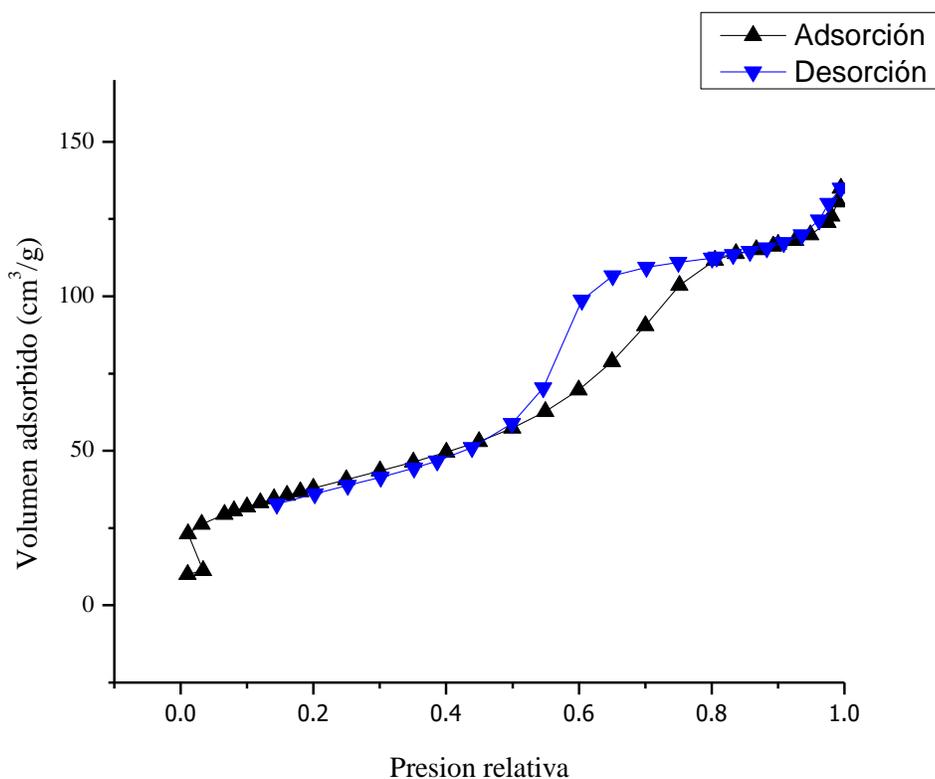


Figura 5.5 Gráfico característico de adsorción-desorción de N₂ en fotocatalizador de TiO₂ sintetizado por sol-gel para 1.7 % de Pt.

La isoterma de la **Figura 5.5** pertenece a las isotermas de adsorción de tipo IV, las cuales son características de sólidos mesoporosos, el cual tiene diámetros de poro en el rango de 20 Angstrom a 500 Angstrom (IUPAC). El rasgo distintivo de este tipo de isotermas es la presencia de un lazo de histéresis, que se debe al proceso de llenado de los mesoporos y está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del

sólido, que se refieren a la influencia azarosa que impone el medio poroso al transporte del fluido [69]. La carga de platino no afecto a la isoterma de adsorción, ya que para diferentes cargas de platino se obtuvieron isothermas muy semejantes.

Al material preparado por el método de impregnación húmeda e incipiente le corresponde una isoterma del tipo V mientras que al material preparado por sol-gel con Pt le corresponde una isoterma del tipo IV. En el primer caso el ciclo de histéresis termina a una presión relativa de 0.85 y varían de $25 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $225 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la segunda isoterma tipo IV el ciclo de histéresis comienza a una presión relativa de 0.8 y termina en 0.5 y sus ciclos de adsorción y desorción están más separados, lo que significa que los materiales correspondientes tienen una mayor área superficial y una distribución de poros más amplia (IUPAC), lo que ocasiona mayores propiedades percolativas (propiedades de difusión de un líquido en un medio poroso) , o sea que el medio ofrece una mayor cantidad de poros y por lo tanto mayor posibilidad de caminos para la adsorción-desorción y mayor aleatoriedad. En cambio la isoterma tipo V, en la medida que sus lazos de sus ciclos de histéresis están más cercanos entre sí, los materiales asociados contienen áreas y distribuciones de poros que no permiten la misma percolativas (aleatoriedad) que en el caso anterior.

Es importante señalar que los materiales preparados por impregnación humedad e incipiente presentaron la isoterma tipo V, ya que ambas metodologías parten de TiO_2 DP25 y en principio no cambia la estructura interna del material, con una cristalinidad definida y poca aleatoriedad, lo que explica lo que los lazos de histéresis estén cercanos uno del otro. Al compararse estos materiales con los sintetizados por sol-gel ya se presenta otro tipo de isoterma de tipo IV, con lazos del ciclo de histéresis más separados entre sí, debido a que ahora el material tiene una estructura física de mayor área superficial y distribución de poros tal que las percolativas son mayores.

A su vez, los materiales con las cargas de platino de 0.4 %, 0.8 % y 1.7 % en peso tuvieron isothermas de adsorción-desorción muy semejantes y esto indica que la cantidad de platino dopado en el material no afecta el proceso de adsorción-desorción.

En la **Figura 5.6** se presenta el gráfico de Barret-Joyner-Halenda para determinar la distribución de tamaño de poro, para los materiales preparados por impregnación incipiente la cual es análoga a la distribución de poro para el método de impregnación húmeda.

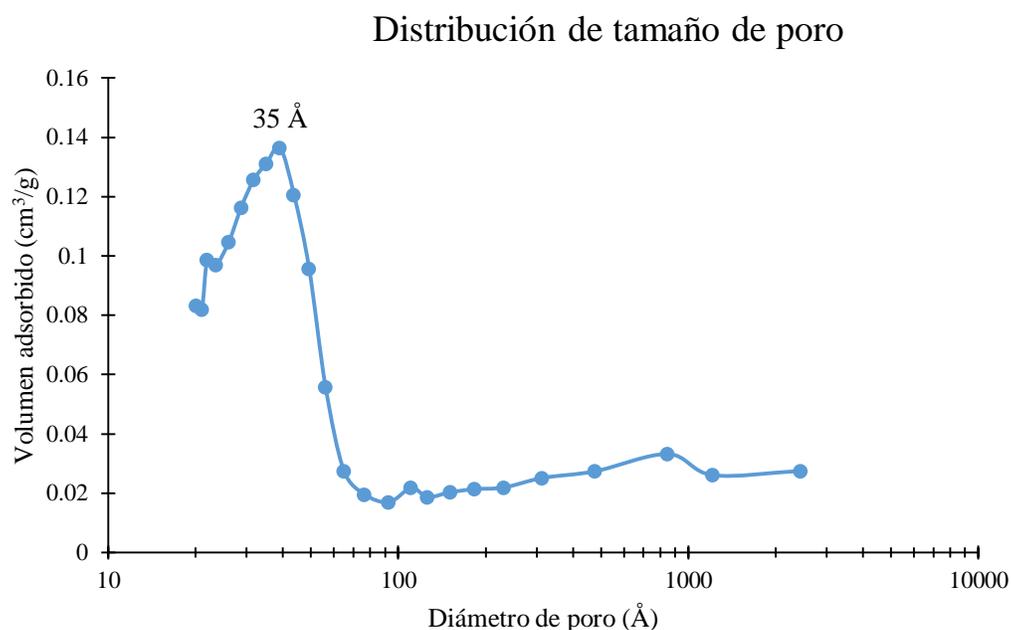


Figura 5.6 Distribución representativa de tamaño de poro para fotocatalizadores de TiO_2 preparado por impregnaciones incipiente y húmeda.

La distribución de tamaños de poro para el caso de los materiales por impregnación incipiente, **Figura 5.6**, reporta que la mayoría de los diámetros de poro se encuentran en el rango de 19 a 90 Å, con un máximo localizado en 35 Å y con un volumen adsorbido de 0.14 cm^3/g . También se presenta un sesgo hacia valores de diámetro mayores.

La **Figura 5.7**, presenta la distribución de diámetros de poro para los materiales sintetizados por sol-gel.

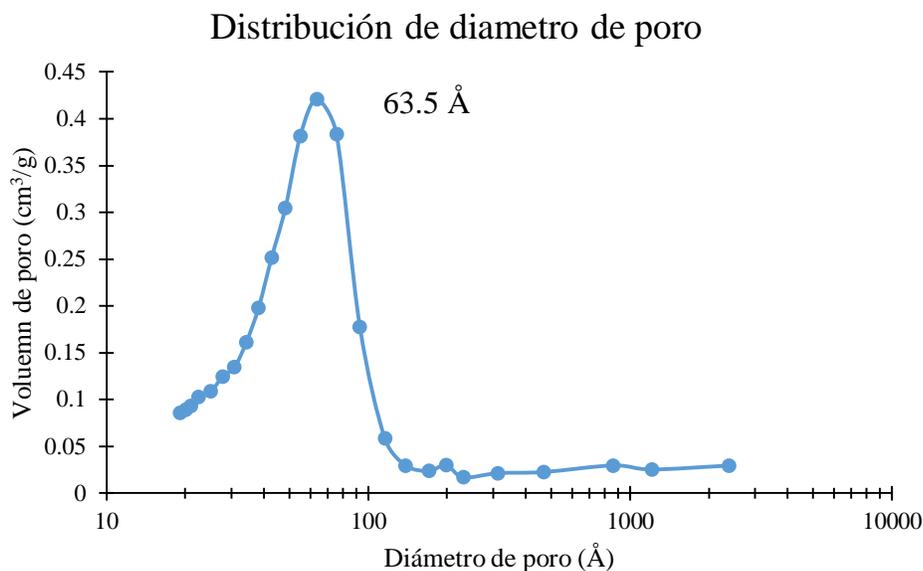


Figura 5.7 Distribución de tamaño de poro para fotocatalizador de TiO_2 preparado por impregnación sol-gel.

Para el caso de la distribución de tamaños de poro de los materiales por sol-gel con una carga de platino de 1.7 %, la **Figura 5.7** reporta que la mayoría de los diámetros de poro se encuentran en el rango de 20 Å a 115 Å, con un máximo localizado en 63.5 Å y con un volumen adsorbido de 0.43 cm^3/g . Presentándose un sesgo hacia valores de diámetro mayores. Este tipo de distribución de poro es característico de los materiales preparados por sol-gel, por lo que se obtuvieron graficas similares para las diferentes cargas de platino.

Se puede observar que los catalizadores preparados por sol-gel reportan las siguientes características: un mayor volumen adsorbido de nitrógeno con respecto a los materiales por impregnaciones humedad e incipiente (0.43 cm^3/g vs 0.14 cm^3/g), lo cual es razonable ya que en un material preparado por sol-gel se pueden controlar sus propiedades mientras que aquellos por impregnación tienen como característica común al TiO_2 DP25 que es poco poroso. Además, en los materiales por sol-gel la distribución de tamaño de poro es más simétrica en el rango de 20 Å a 115 Å con respecto a las obtenidas por impregnación.

En síntesis, las **Figura 5.4-Figura 5.5** y **Figura 5.6-Figura 5.7** reportan las isothermas de adsorción y distribución de tamaño de poro, reflejan el efecto del método de preparación del

catalizador en sus propiedades de adsorción. Los materiales de sol-gel reportan isoterma tipo IV (área superficial entre 125 m²/g -137 m²/g) y los de impregnación de tipo V (área superficial entre 54 m²/g -60 m²/g). De esta forma los materiales de sol-gel tienen una mayor cantidad de sitios activos donde se puede llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno.

5.2.2 Brecha de energía prohibida

Una de las características muy importantes de los materiales empleados como fotocatalizadores es el brecha de energía prohibida, propiedad que permite estimar el valor de la longitud de onda para foto activar el material y para esto se usan las ecuaciones de Kubelka-Munk, 5-8 y 5-9, y los gráficos de Tauc [70].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad 5-8$$

$$[F(R)h\nu]^n = K(h\nu - E_g) \quad 5-9$$

Donde R es el valor de reflectancia que entrega el equipo de medición empleado, F(R) es la función de Kubelka-Munk, $h\nu$ es la energía del fotón (eV), E_g es la banda de energía prohibida (eV), n es una parámetro que depende del tipo de semiconductor con valores de 1/2 para materiales con banda de energía prohibida indirecto y para materiales con banda de energía prohibida directo 2, y K es una constante característica de la forma del semiconductor.

El grafico de Tauc es la representación de la ecuación 5-9, donde se observa una región lineal que denota el comienzo de absorción de energía por el material y extrapolando hasta el eje de las abscisas se encuentra la energía de banda de energía prohibida.

Figura 5.8 presenta los gráficos de Tauc para materiales preparados por impregnación húmeda con los diferentes porcentajes en peso de platino.

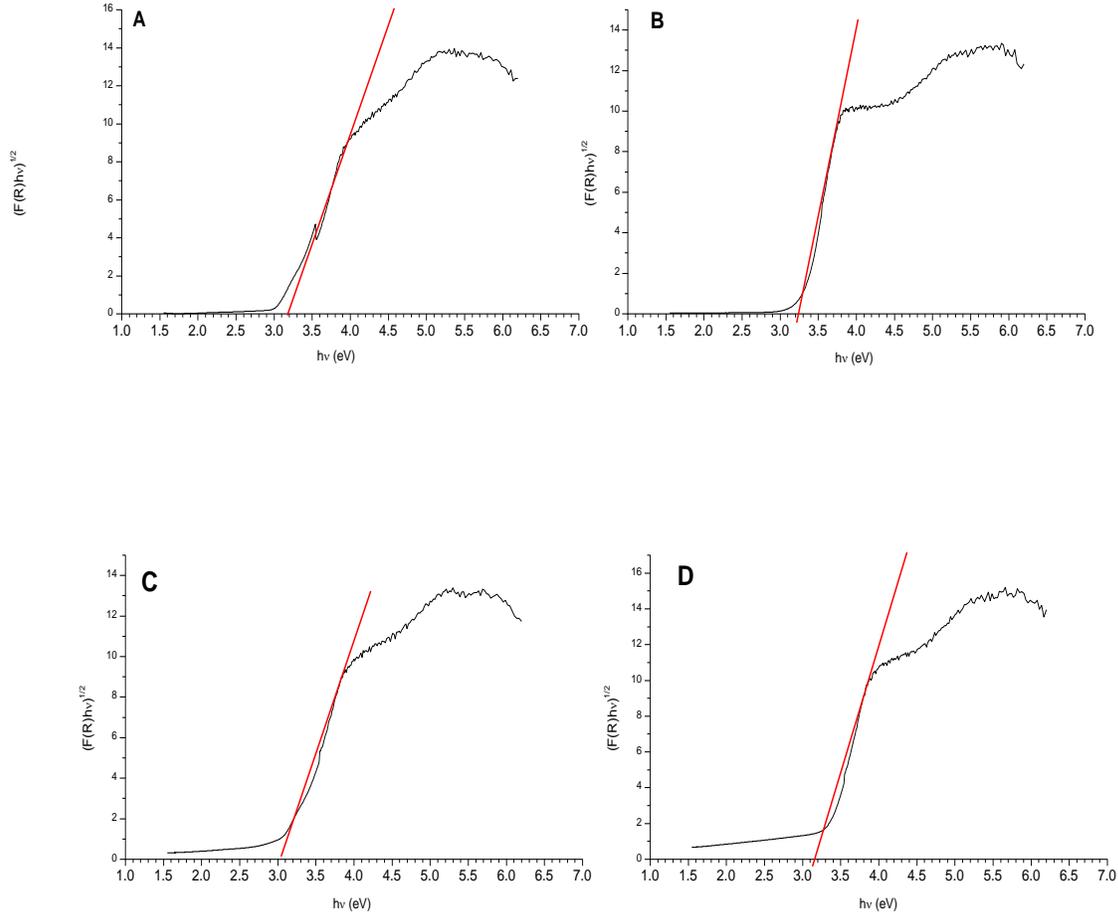


Figura 5.8 Gráficos de Tauc para la determinación de la brecha de energía prohibida para materiales de TiO_2 preparados por impregnación húmeda, A) TiO_2 DP25, B) 0.4 % Pt, C) 0.8 % Pt, D) 1.7 % Pt.

En la **Figura 5.8** se presenta una región lineal en la cual se trazó una línea roja hasta el eje de las abscisas obteniendo el valor directo de la brecha de energía. Se puede observar que incrementando el porcentaje de platino en la preparación no se presenta un cambio sustancial en el valor de la brecha de energía prohibida.

La **Figura 5.9** presenta los gráficos de Tauc para materiales preparados por sol-gel con los diferentes porcentajes en peso de platino presentes en la preparación.

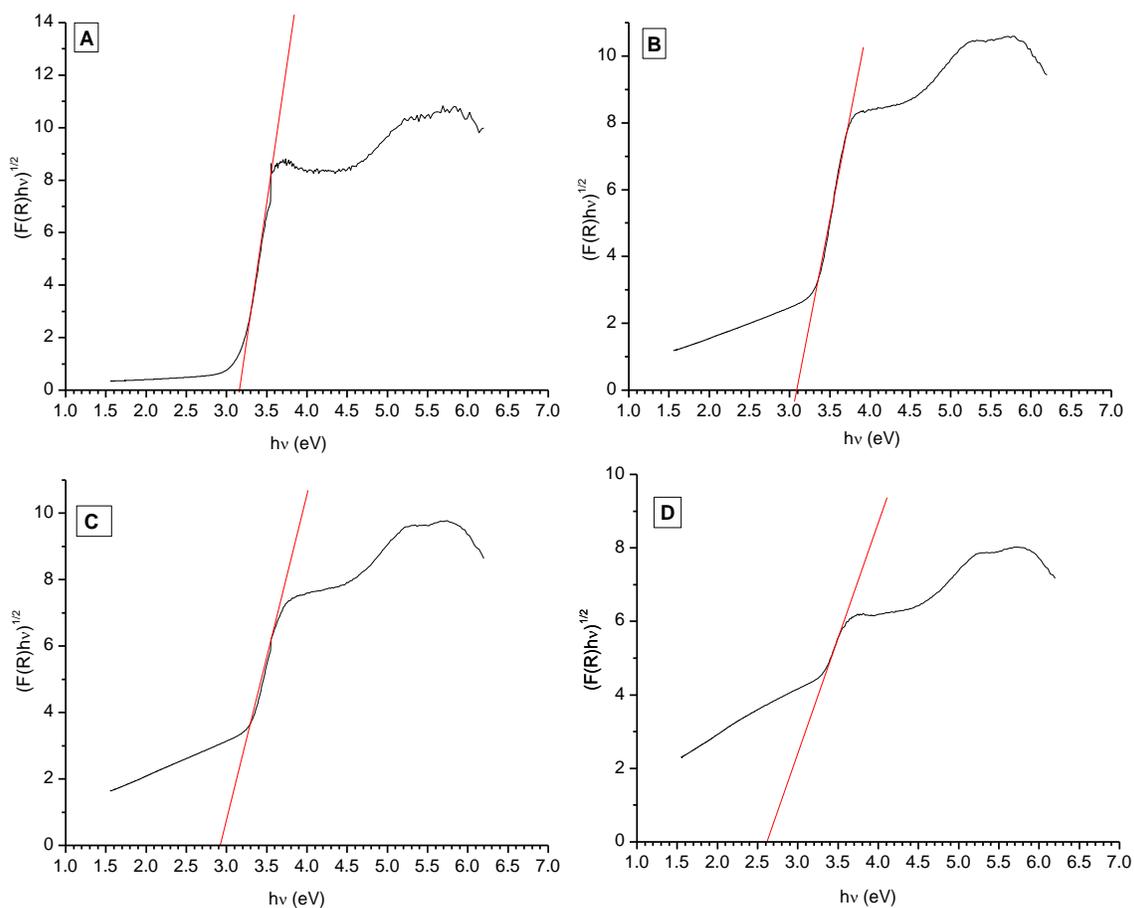


Figura 5.9 Gráficos Tauc para la determinación de la brecha de energía prohibida para materiales de TiO_2 sintetizados por sol-gel, A) TiO_2 sol-gel, B) 0.4 % Pt, C) 0.8 % Pt, D) 1.7 % Pt.

En el caso de los gráficos Tauc mostrados en el la **Figura 5.9**, se puede notar un cambio significativo en el valor que tiene la banda de energía prohibida, donde conforme se aumenta la cantidad de platino el valor de la brecha de energía decrece de un valor inicial de 3.2 eV (TiO_2 sol-gel) hasta un valor de 2.7 eV (TiO -1.7 % Pt). La disminución de la brecha de energía para este tipo de materiales permite aumentar el porcentaje que se puede aprovechar del espectro de luz visible.

A diferencia de los materiales preparados por impregnación húmeda, la síntesis por sol-gel disminuyó el valor de la banda de energía prohibida, en principio esto se debe a la presencia del platino durante la síntesis del dióxido de titanio, lo cual permite que el platino pueda estar presente en la estructura cristalina del material sintetizado insertando un nuevo nivel

energético en la brecha de energía, **Figura 5.10a**, a diferencia de las impregnación donde el platino tiene la función de un co-catalizador, **Figura 5.10b**, el cual también mejora la eficiencia catalítica resultado de capturar los electrones de la banda de conducción del TiO₂ por lo tanto reduciendo la recombinación de los electrones y huecos, además de transferir los electrones hacia las moléculas presentes en la superficie lo que reduce la energía de activación para la reducción/oxidación del agua . Los valores de la banda de energía prohibida se presentan en la Tabla 4. Con dicha disminución los materiales por sol-gel pueden absorber un rango más amplio de longitudes de onda del espectro visible.

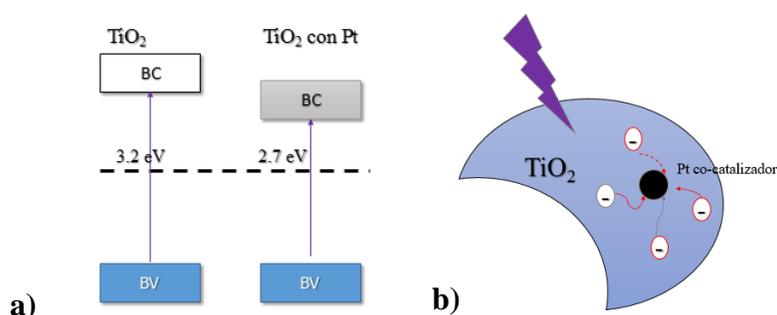


Figura 5.10 Función del Pt empleando las metodologías de preparación a) dopado por sol-gel b) impregnación sobre la superficie.

5.2.3 Difracción de Rayos X

Las fases cristalinas presentes en los diferentes catalizadores fueron investigadas a partir de los difractogramas de Rayos X. En la **Figura 5.11** se presentan los difractogramas característicos de los materiales preparados por impregnación húmeda e incipiente, además se incluyeron los picos característicos de las dos fases cristalinas del dióxido de titanio (anatasa y rutilo) y los picos del platino [71].

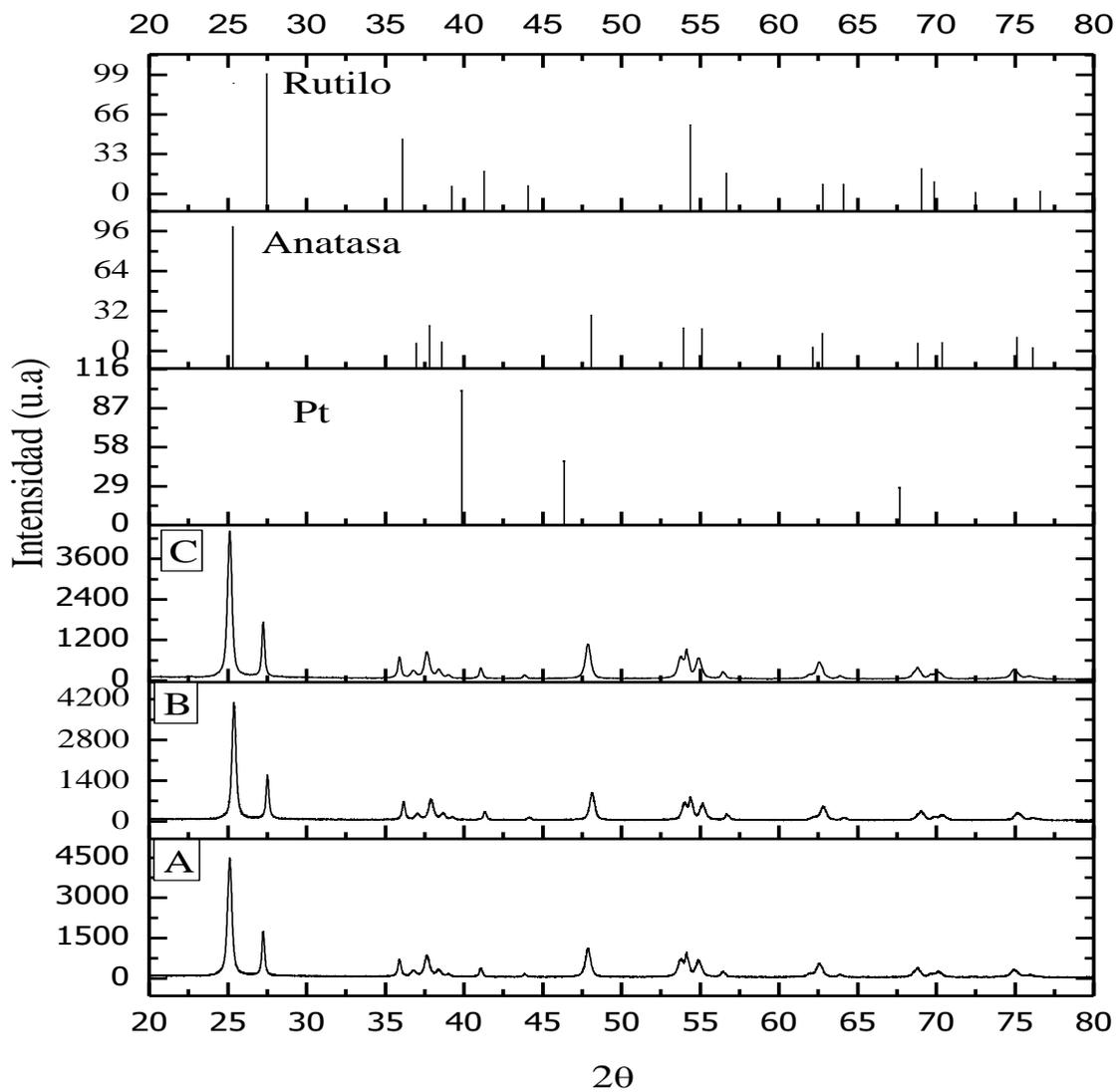


Figura 5.11 Difractograma de Rayos X de A) TiO_2 DP25 B) TiO_2 -Pt 1.7 % p/p por impregnación humedad, y C) TiO_2 -Pt 1 % p/p por impregnación incipiente.

En primera instancia, la **Figura 5.11** no muestra un cambio de los diferentes picos mostrados entre los materiales TiO₂ DP25 y los preparados por impregnación húmeda e incipiente. Al comparar las tres diferentes muestras con los picos de referencia anatasa y rutilo, se puede concluir que éstas dos fases están presentes en los catalizadores. La ecuación 5-10 permite calcular la fracción que corresponde a la fase rutilo presente en el material [20]:

$$x = \left(1 + \frac{0.8I_A}{I_R} \right)^{-1} \quad 5-10$$

Donde x es la fracción en peso de la fase rutilo en el catalizador, I_A e I_R son las intensidades de las fases anatasa y rutilo respectivamente, interpretadas como las alturas de los picos. El resultado de la ecuación 5-10 corresponde a una fracción de rutilo de 0.3 aproximadamente para los tres tipos de muestras de la **Figura 5.11**. A continuación se ilustran los cálculos para la muestra B.

$$x = \left(1 + \frac{0.8(4496)}{1441} \right)^{-1} = 0.28$$

Por otro lado, el platino no fue detectado en las muestras anteriores ya que no se reportan en los difractogramas los picos correspondientes.

En la **Figura 5.12** se reportan los picos característicos de los catalizadores sintetizados por sol-gel con las diferentes cargas de platino en peso y se incluyen los picos de las fases anatasa, rutilo y del platino como referencia.

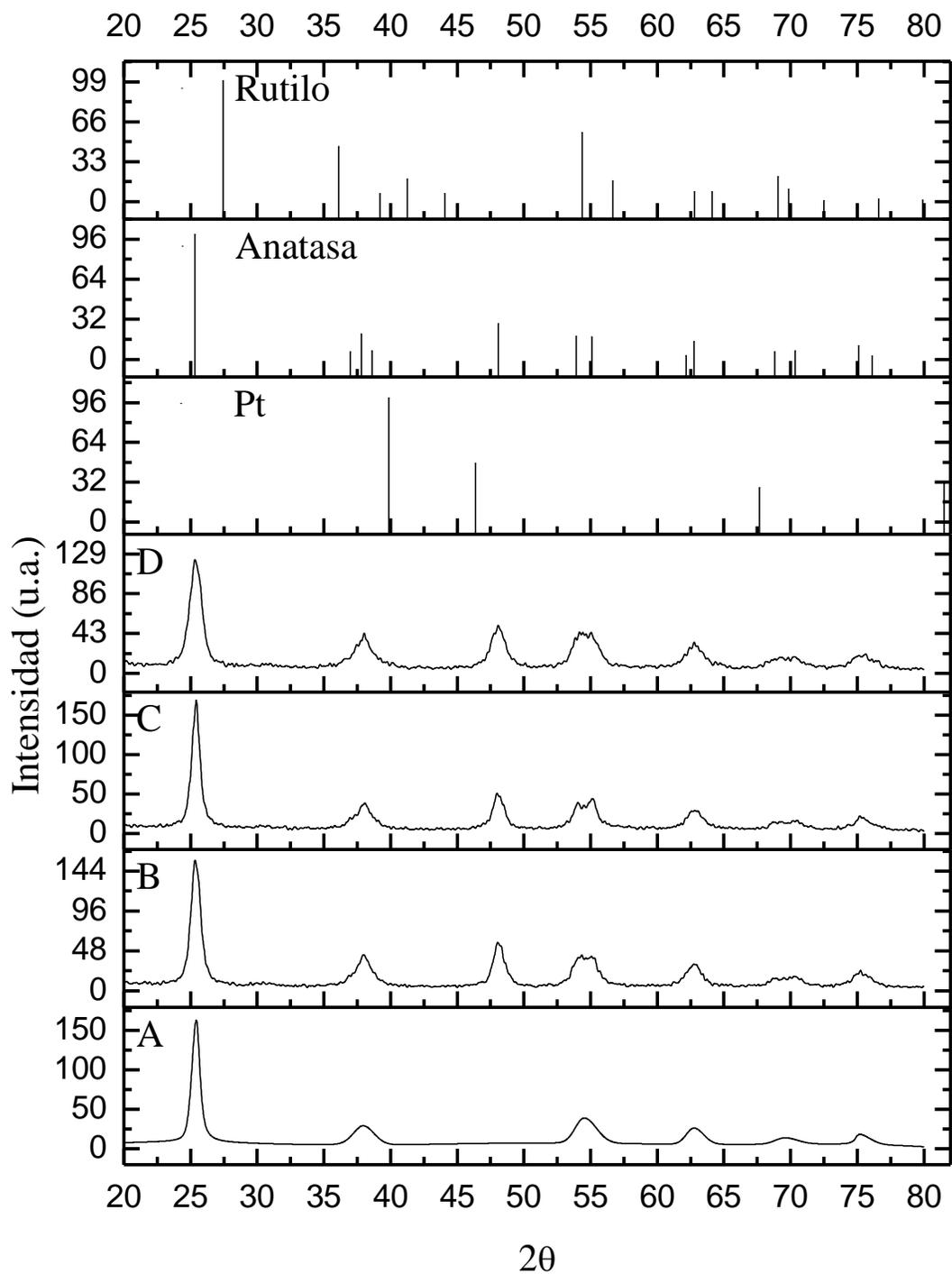


Figura 5.12 Diffractograma de Rayos X de catalizadores por sol-gel A) TiO_2 B) TiO_2 -Pt 0.4 % p/p y B) TiO_2 -Pt 0.8 % p/p, TiO_2 -Pt 1.7 % p/p.

De las **Figura 5.11** y **Figura 5.12** mediante la ecuación de Scherrer 5-11 se puede obtener el tamaño promedio del cristal que conforma a los diferentes catalizadores.

$$\tau = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 5-11$$

Donde τ es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo Bragg, β es el ancho a media altura del pico de mayor intensidad en radianes, 0.94 es un factor de forma adimensional, los resultados se muestran en la Tabla 4.

Al comparar los difractogramas del catalizador comercial DP25 (**Figura 5.11**) con aquellos preparados por sol-gel (**Figura 5.12**) resalta lo siguiente:

1. En la posición $2\theta = 25^\circ$ ambos materiales reportan un pico de fase anatasa. Para el DP25 la intensidad de la señal (altura del pico) mide 4500 (unidades arbitrarias) mientras que para el material sol-gel la intensidad 150. La combinación de la altura y del ancho a la mitad del pico, tienen relación con tamaño del cristal de la fase (anatasa o rutilo), de tal manera entre más delgado y alto es el pico el cristal asociado es más grande y la cristalinidad más definida. En cambio si el pico es ancho y de poca altura, el tamaño del cristal es pequeño y la cristalinidad poco definida y se tiende a la estructura amorfa. Lo anterior es confirmado por la ecuación de Scherrer que permite calcular el tamaño del cristal que es inversamente proporcional al ancho del pico.
2. El material por sol-gel no presenta la fase rutilo.
3. En el rango de 2θ de 40° a 55° el DP25 reporta un pico pequeño de anatasa en 48° , y el material por sol-gel no lo presenta. Sin embargo cuando el platino está presente este pico si se presenta a partir de una carga de 0.4 %.

En síntesis el material por preparado sol-gel presenta cristales más pequeños de anatasa lo que permite una estructura más porosa que explica la mayor área para estos materiales como se reporta en la Tabla 4.

Finalmente la Tabla 4 contiene los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización para cada uno de los catalizadores obtenidos.

Tabla 4 Resultados de la caracterización de los diferentes fotocatalizadores de TiO₂.

Metodología	Porcentaje en peso de Pt	Promedio de área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Tamaño de cristal (nm)	E _g (eV)
DP25	0	50	3.5	26	3.2
Impregnación incipiente	1	52-56	4.5	28	*
	0.4		3	26	3.2
Impregnación húmeda	0.8	125-137	3.5	29	3.2
	1.7		3.5	26	3.1
Sol-gel	0	125-137	5.5	11	3.2
	0.4		4.5	13	3.1
	0.8		6.6	9	2.9
	1.7		6.35	13	2.7

* El valor de E_g para este catalizador no fue calculado.

Comparando las diferentes metodologías de preparación de los catalizadores se encuentran las siguientes diferencias:

- 1) La metodología sol-gel permite obtener materiales con mayor área superficial, en el rango de 125 m²/g -137 m²/g mientras que la impregnación incipiente y húmeda reportan un valor 52-56 m²/g.
- 2) El diámetro de poro promedio es ligeramente mayor en materiales preparados por sol-gel 6 nm aproximadamente mientras que las impregnaciones tienen un valor de 3.5 nm.
- 3) Se encuentran tamaños de cristal mayores en los casos de los catalizadores impregnados, en un rango de 26 nm - 29 nm mientras que para sol-gel el rango es 9 nm - 13 nm.

- 4) Por sol-gel se pudo obtener sólo la fase anatasa, la cual es la fase más fotoactiva del TiO_2 , localizada en los ángulos 25° , 38° y 55° , cuando solo se usa longitudes de onda menor de 385 nm.
- 5) Por impregnación de platino sobre el TiO_2 no se modifican los valores de la brecha de energía prohibida, a diferencia de sol-gel donde si existe un efecto de disminución como se muestra en la **Figura 5.13**. Al parecer la tendencia es a la disminución de la brecha de energía prohibida y probablemente si se incrementa aún más el porcentaje de Platino, E_g podría seguir disminuyendo, teniendo como ventaja que se puede aprovechar un porcentaje más amplio de espectro de radiación visible, ver Tabla 5 Propiedades ópticas de los fotocatalizadores.

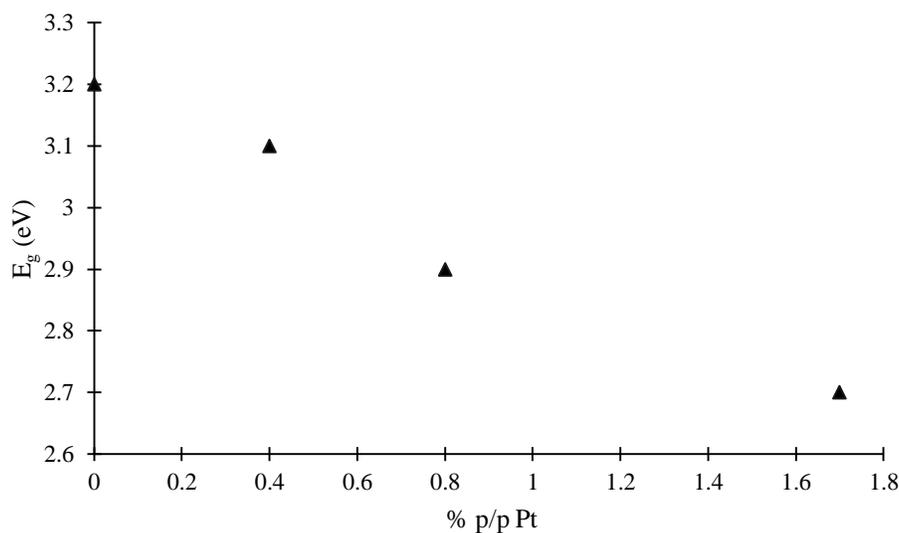


Figura 5.13 Efecto del porcentaje del Pt en la brecha de energía prohibida.

A continuación se ilustra el cálculo del porcentaje de luz visible que puede foto activar al catalizador 0.8 % p/p Pt:

$$\text{Porcentaje de luz visible \%} = \frac{427.82 - 400}{700 - 400} \times 100\% = 9.273\%$$

Se manifiesta que los catalizadores preparados por impregnación húmeda no son activados por la luz solar mientras que los catalizadores por sol-gel con cargas superiores a 0.4 % p/p

de Pt si son activados con luz solar, y esto es una promesa muy importante de que la producción de hidrógeno se puede conseguir usando luz solar y un catalizador adecuado.

Tabla 5 Propiedades ópticas de los fotocatalizadores

Metodología	E_g (eV)	λ (nm)	% del espectro de luz visible
DP25	3.2	387.71	0
Impregnación incipiente	2.73	454.46	0
Impregnación húmeda	3.2	387.71	0
	3.2	387.71	0
	3.1	400.22	0
Sol-gel	3.2	387.71	0
	3.1	400.22	0.073
	2.9	427.82	9.273
	2.7	459.51	19.837

5.3 Resultados y discusión: Producción de hidrógeno y análisis de intermediarios con atmósfera de Ar

Los experimentos de producción de hidrógeno por medio de fotocatalisis heterogénea empleando el reactor Photo CREC Water II modificado para la producción de hidrógeno, se realizaron con los diferentes tipos de catalizadores, con mínimo tres repeticiones de cada experimento, además de que se utilizaron dos tipos de atmósferas argón y dióxido de carbono. Los resultados que se presentarán a continuación son promedios de los experimentos.

5.3.1 Producción de hidrógeno con los diferentes catalizadores sintetizados

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 la presión atmosférica, para los tres diferentes grupos de catalizadores sintetizados.

La **Figura 5.14** presenta la concentración de hidrógeno acumulada durante varias horas de irradiación donde se compara el TiO₂ comercial y el TiO₂ por sol-gel.

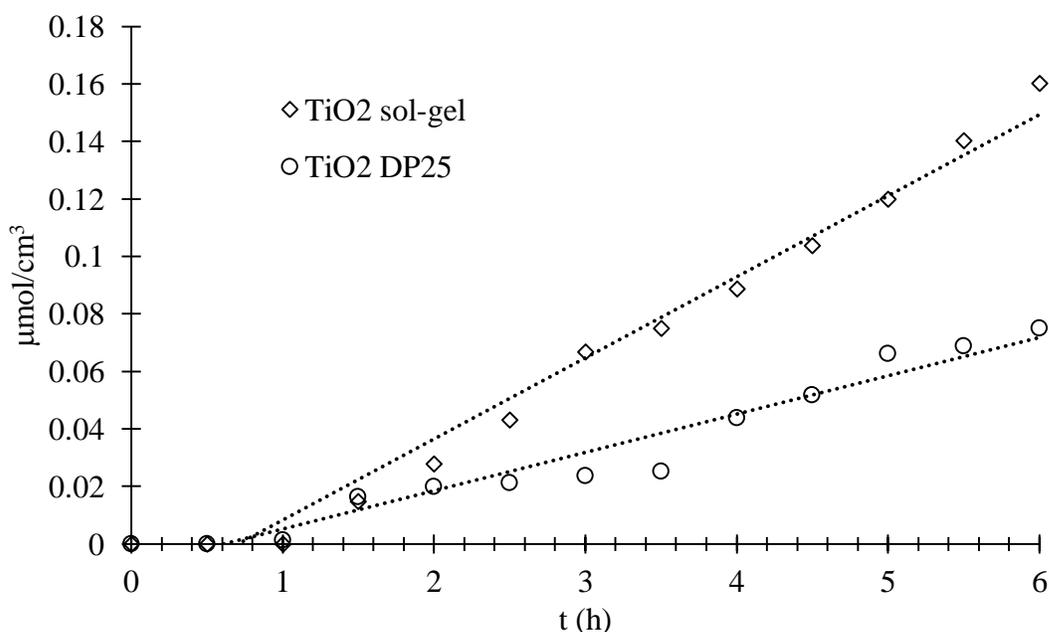


Figura 5.14 Producción acumulada de hidrógeno con catalizador de TiO₂: (○) DP25 y (◇) por sol-gel sin platino.

Es evidente que el método de sol-gel favorece la síntesis de catalizadores más activos para la producción de hidrógeno y una de las razones puede ser la mayor área superficial que proporciona una mayor cantidad de sitios activos.

La **Figura 5.15** muestra la concentración de hidrógeno acumulada durante varias horas de irradiación usando el catalizador por impregnación incipiente de TiO_2 con 1.0 % p/p Pt, en medio ácido $\text{pH}= 4.0$, el cual es el material de referencia de este estudio. También se incluye el perfil de producción de hidrógeno del catalizador comercial TiO_2 DP25. Los primeros 30 min de reacción registrados muestran un perfil en cero debido que en este periodo no se encuentra encendida la lámpara.

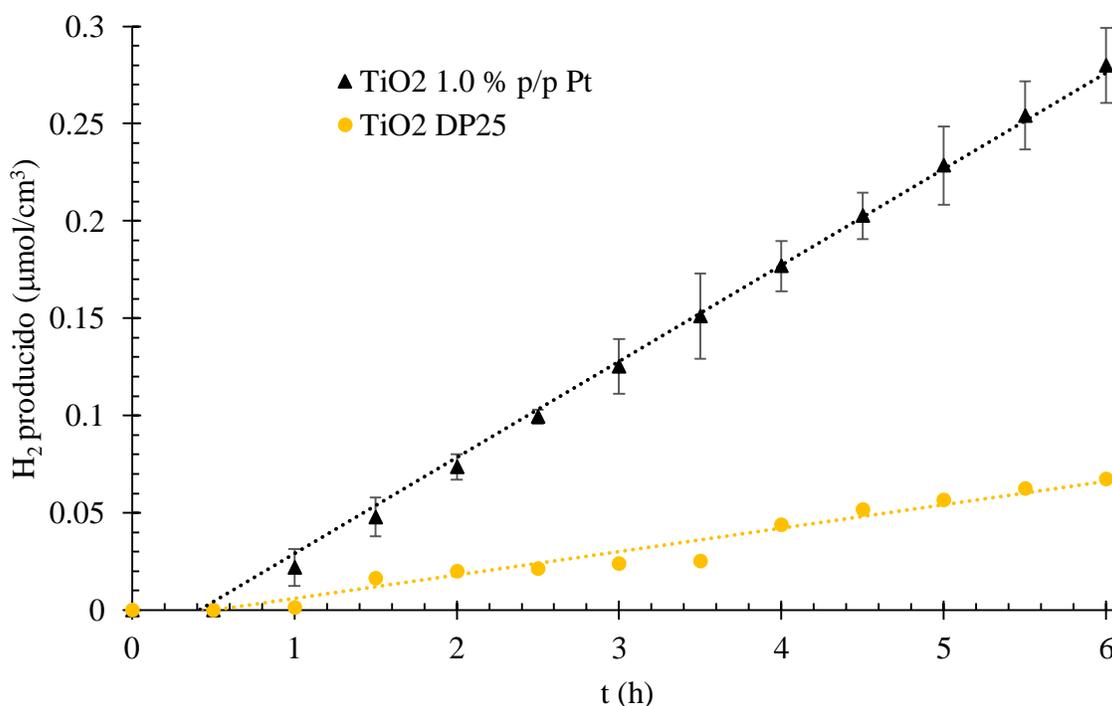


Figura 5.15 Producción de hidrógeno con catalizador por impregnación incipiente, las barras en el gráfico corresponden a la desviación estándar de los experimentos.

De la **Figura 5.15**, se puede observar que si existe un gran cambio en la velocidad de producción del hidrógeno entre el catalizador TiO_2 DP25 y el catalizador impregnado con Pt al 1% p/p. Además el perfil de concentración del hidrógeno para el caso del catalizador por

impregnación incipiente de platino muestra una tendencia lineal. Este comportamiento concuerda con lo ya reportado acerca de este tipo de metodología del catalizador, Escobedo et al (2013) [20].

La **Figura 5.16** presenta los perfiles de hidrógeno obtenido con los fotocatalizadores preparados por impregnación húmeda a diferentes cargas de platino, a un pH = 4.0.

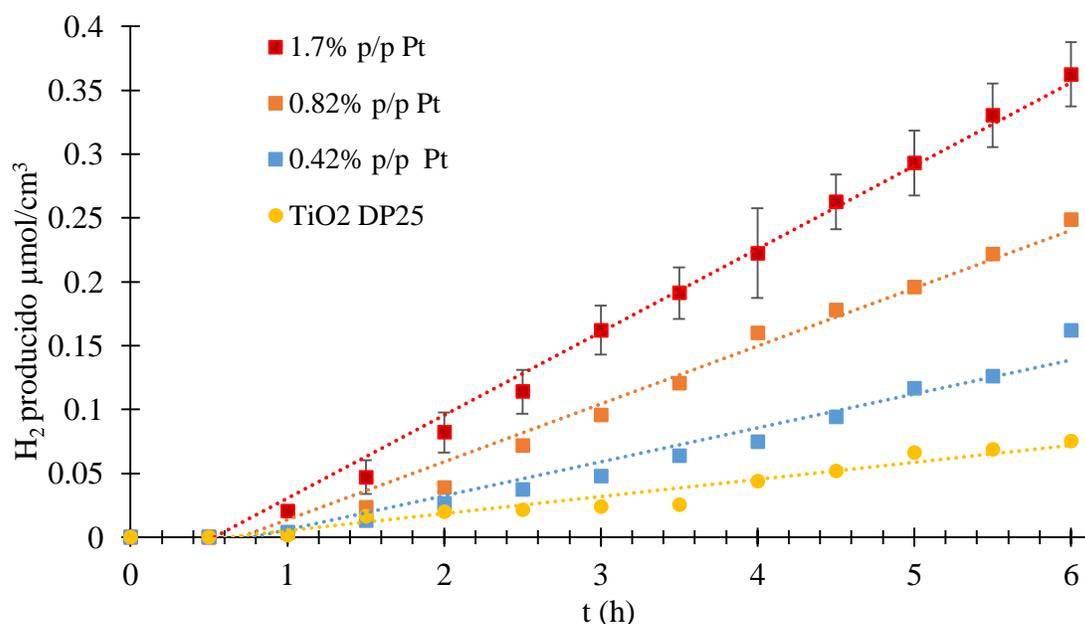


Figura 5.16 Producción de hidrógeno con catalizador por impregnación húmeda, las barras en el gráfico corresponden a la desviación estándar de los experimentos.

De la **Figura 5.16**, se puede apreciar que la producción de hidrógeno aumenta con la presencia del platino en el catalizador. Esta es una evidencia del efecto del platino en este proceso, el cual actúa como un almacén de electrones que provienen de la banda de conducción del TiO₂. Por lo cual la recombinación del par de cargas electrón/hueco se disminuye y se optimiza su uso. Con los valores de porcentaje de platino presentados aquí no se encontró un valor donde la producción de hidrógeno disminuyera o se mantuviera constante y por lo cual no se encontró un valor óptimo de porcentaje de Pt.

En el tiempo de reacción de los experimentos, para todos los casos sin y con presencia de Pt, el comportamiento de los perfiles de concentración es lineal con una pendiente constante para cada catalizador, y esto es asociado 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.

Para el caso de los fotocatalizadores por sol-gel, la **Figura 5.17**, presenta la producción de hidrógeno durante las 6 horas de reacción.

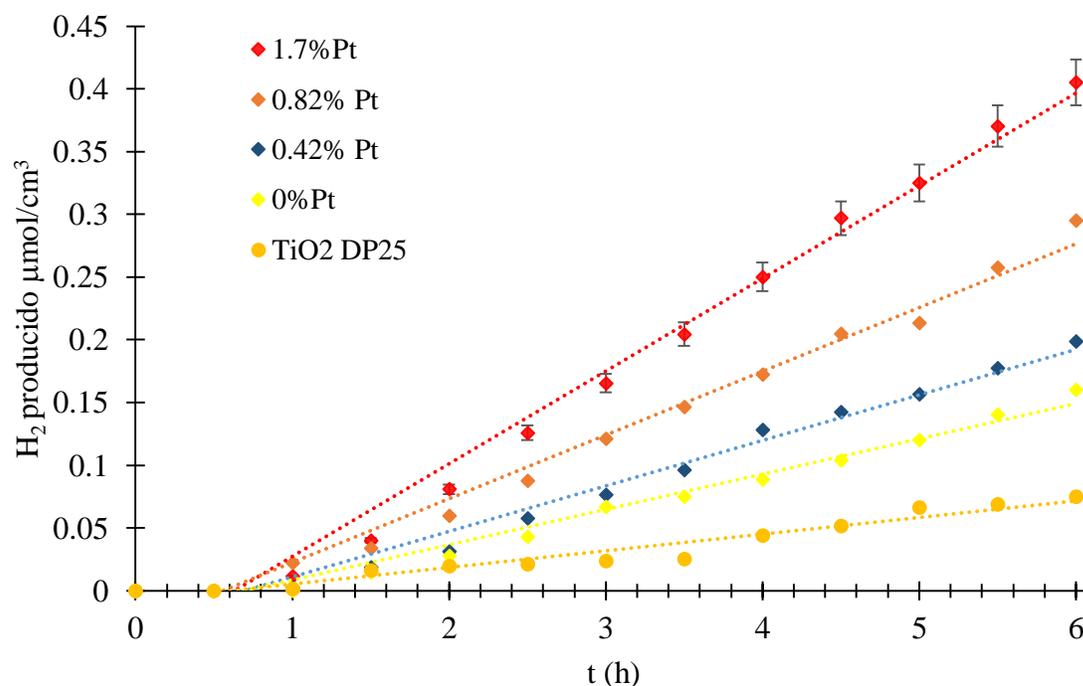


Figura 5.17 Producción de hidrógeno con catalizador por sol-gel, las barras en el gráfico corresponden a la desviación estándar de los experimentos.

De igual manera que la producción de hidrógeno con los otros catalizadores, los perfiles presentan una pendiente constante. Además, al aumentar el porcentaje de platino en el catalizador, aumenta la cantidad acumulada de H₂ en el tanque hermético del reactor. Comparando los valores máximos de concentración de hidrógeno obtenidos con una carga de Platino de 1.7 % p/p y preparados por sol-gel e impregnación húmeda, el sol-gel reporta

el valor más alto ($0.40 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$) respecto al catalizador por impregnación húmeda ($0.36 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$), ver **Figura 5.16** y **Figura 5.17**.

La **Figura 5.18**, compara la producción de hidrógeno entre los catalizadores preparados por impregnación húmeda y sol-gel, ambos a 0.8 % p/p Pt, con el catalizador por impregnación incipiente a 1.0 % p/p Pt.

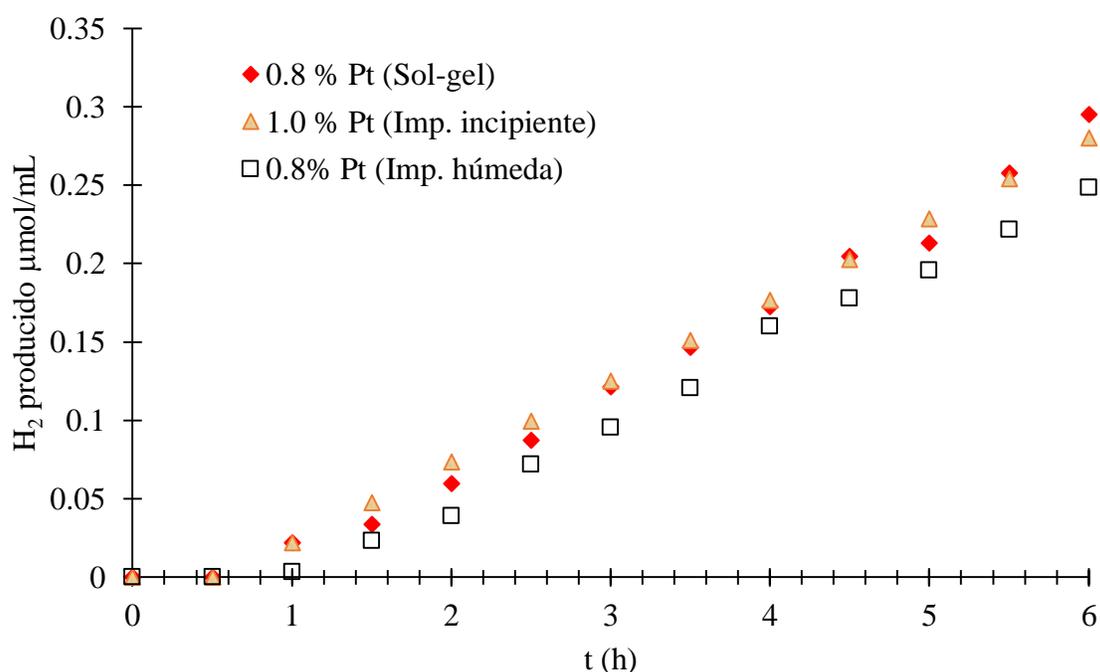


Figura 5.18 Producción de hidrógeno de los catalizadores por sol-gel e impregnación húmeda con 0.8 % p/p de Pt y con catalizador por impregnación incipiente 1.0 % p/p de Pt.

Se observa que el material preparado por sol-gel, 0.8 % p/p Pt, induce mayor producción de H_2 que el material por impregnación húmeda con 0.8 % p/p Pt. A su vez, los catalizadores por sol-gel, 0.8 % p/p Pt, y por impregnación incipiente, 1.0 % p/p Pt, tienen un perfil de producción muy semejante, pero al contar con una cantidad menor de platino el sol-gel, dicho material muestra un mejor desempeño para este tipo de procesos. Por otro lado, el catalizador por impregnación húmeda tiene un perfil más bajo que los otros dos materiales, pero podría suponerse que si este material contara con el mismo porcentaje de 1.0 % p/p de Pt

eventualmente tendría un perfil de concentración de hidrógeno similar al del catalizador por impregnación incipiente.

En la **Figura 5.19**, se reporta la producción de hidrógeno en mili mol, con las tres metodologías de preparación del catalizador.

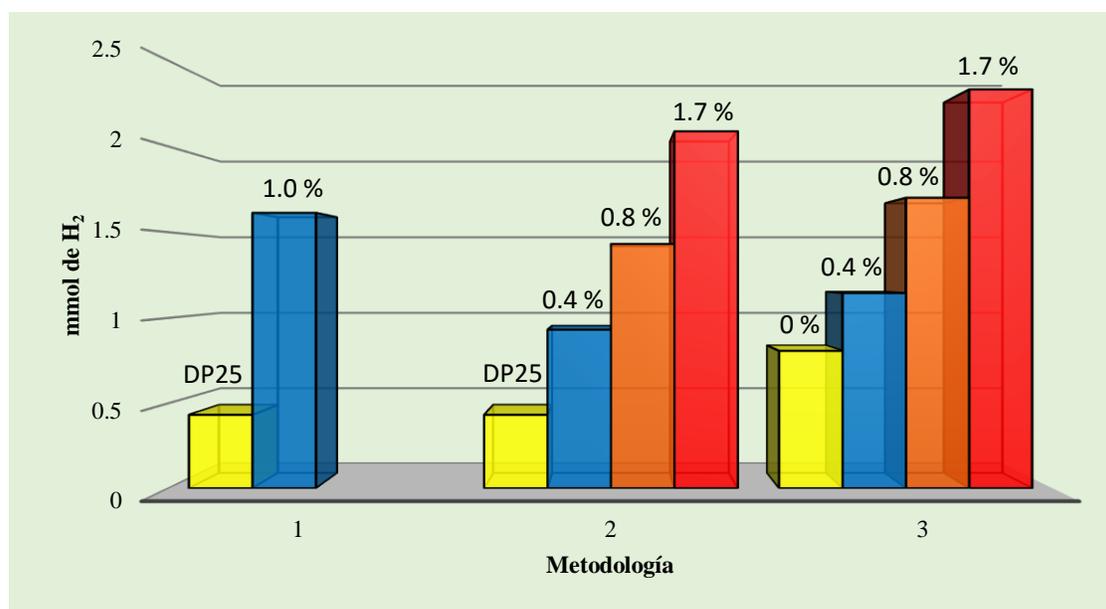


Figura 5.19 Producción de hidrógeno a las seis horas de reacción con los catalizadores preparados con: 1) Impregnación incipiente, 2) Impregnación húmeda y 3) Sol-gel con los porcentajes de Pt.

La **Figura 5.19**, muestra la producción neta de hidrógeno en el Reactor Photo CREC Water II, obtenida al multiplicar la concentración de hidrógeno en el tanque a las seis horas de reacción por el volumen del tanque (5760 cm^3). En el mejor de los casos, la producción obtenida con el catalizador preparado por sol-gel con 1.7 % p/p Pt, es de 2.33 mmol. Cabe mencionar que esto es un adelanto tecnológico muy considerable, ya que se está produciendo hidrógeno en el orden de mmol en un reactor con escala de banco, 6 L de suspensión acuosa y con una lámpara de muy baja potencia (15 W). En la literatura se reporta la producción de hidrógeno en reactores con escala de laboratorio [40,72–74], con volúmenes de reactor entre 10-50 mL y cargas de catalizador menores a 1 gramo.

5.3.2 Intermediarios presentes en la fase gas de las reacciones con catalizadores preparados por sol-gel.

En la sección anterior se describieron y discutieron los resultados de la concentración de hidrógeno en el tanque. Sin embargo, otros compuestos fueron detectados en la fase gaseosa tales como: etanol, metanol, etano, dióxido de carbono, formaldehído y acetaldehído, cuando se usaron los catalizadores preparados por sol-gel y las impregnaciones húmeda e incipiente. Los perfiles serán presentados y discutidos en las siguientes figuras. En todos los casos el Argón fue el gas inerte presenten en el tanque del reactor.

En la siguientes figuras, se presentan los perfiles del metano para el caso del catalizador preparado por sol-gel con 0 %, 0.8 % y 1.7 % p/p. Comenzando con los perfiles de concentración del metano **Figura 5.20**.

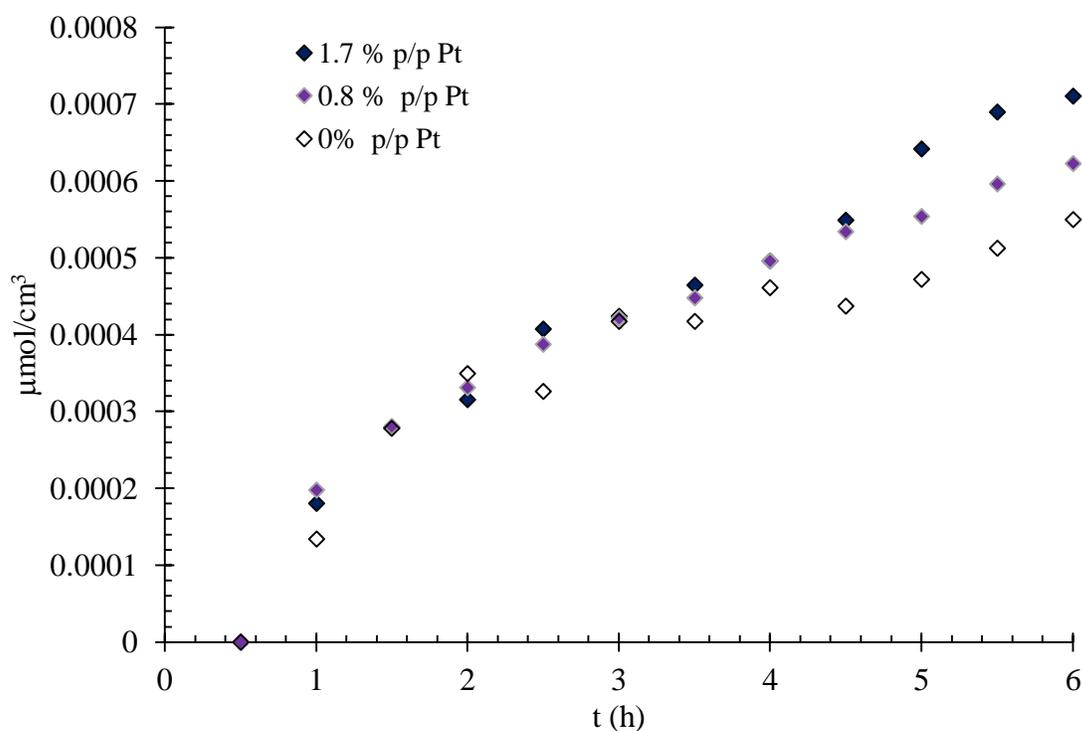


Figura 5.20 Perfil de concentración de metano con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

En la **Figura 5.20**, se observan comportamientos oscilatorios para los tres materiales durante las primeras tres horas y media de reacción. Después de este periodo el material preparado

por sol-gel con 1.7 % p/p de Pt permite la mayor producción de metano seguido de sol-gel con 0.8 % p/p de Pt y sol-gel 0 % p/p Pt. De esta forma se observa que al aumentar el porcentaje de Pt en el catalizador aumenta la concentración de metano.

La **Figura 5.21**, muestra el perfil de concentración del etano.

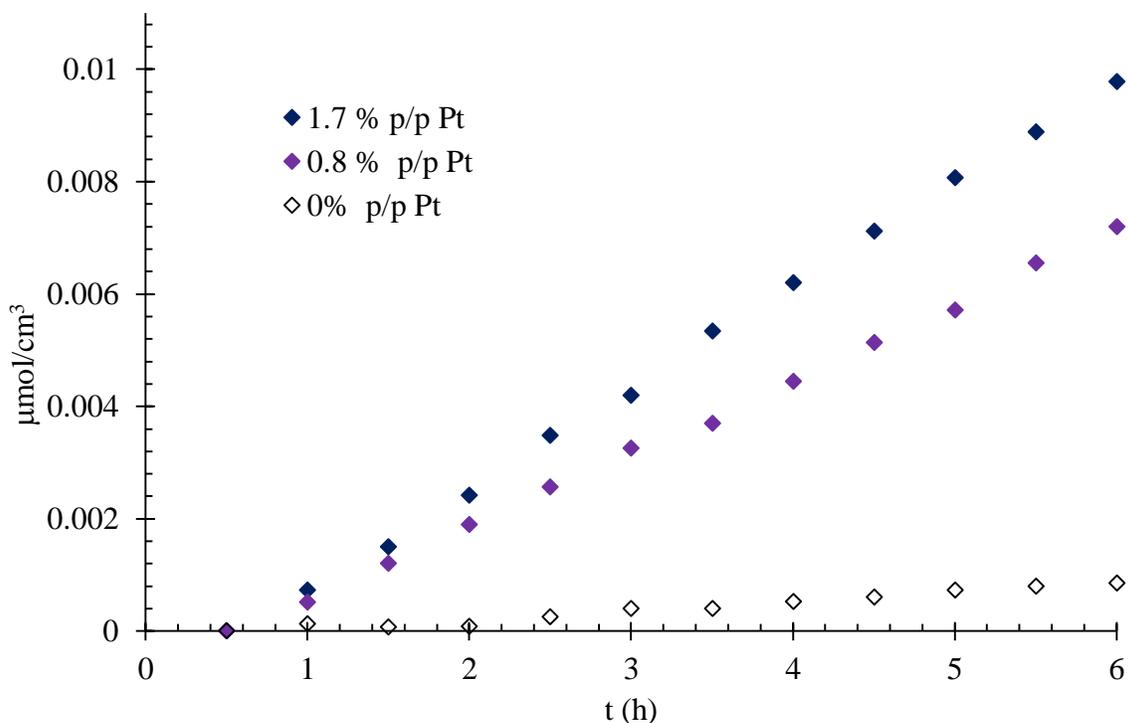


Figura 5.21 Perfil de concentración de etano con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

En este caso se puede apreciar de forma clara un efecto importante del Pt en la producción de etano. Cuando no se tiene Pt en el catalizador, la concentración de etano es muy baja, y cuando se tienen 0.8 % y 1.7 % p/p de Pt se reporta un incremento significativo en la concentración final del etano. Tal efecto no fue observado de forma tan clara en la Figura 35 para el caso del metano. Esto indica que el Pt tiene un efecto diferente en la producción de etano y metano. Además de que la producción de etano es casi diez veces más grande que la del metano.

Otro de los intermediarios que se encontró con mayor concentración respecto al metano fue el acetaldehído del cual se presentan sus perfiles de concentración en la **Figura 5.22**.

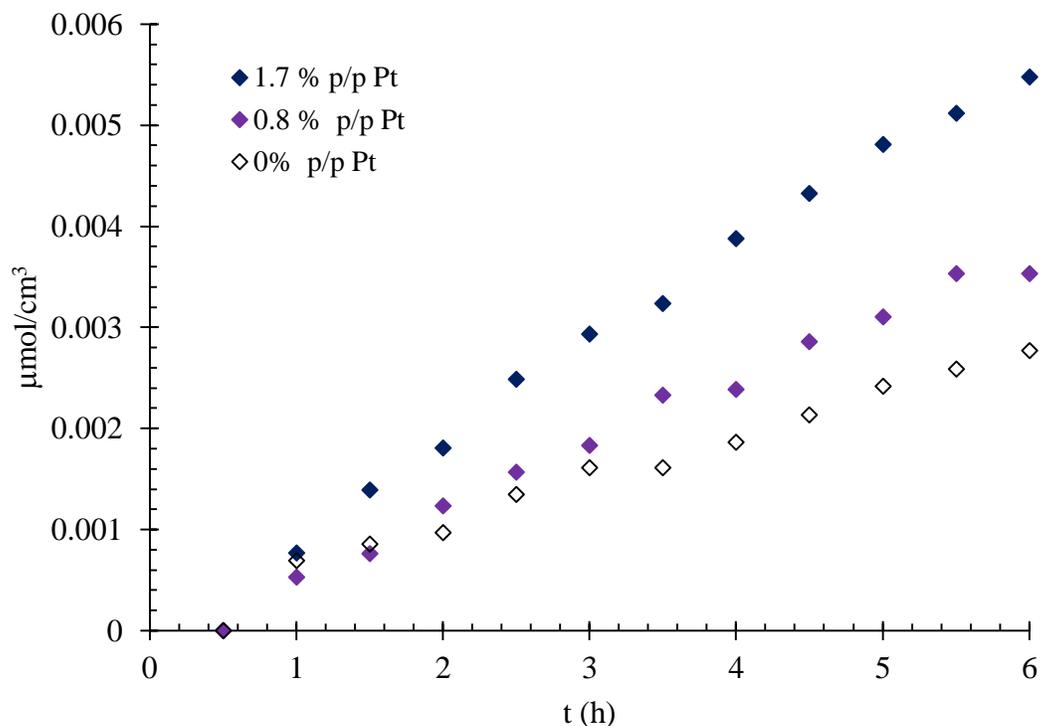


Figura 5.22 Perfil de concentración de acetaldehído con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

Los perfiles de concentración mostrados en a **Figura 5.22**, muestran un comportamiento similar a los perfiles de concentración del etano, donde conforme se aumenta la cantidad de platino en el catalizador se tiene una mayor producción de acetaldehído. Además la concentración final alcanzada para este compuesto es muy cercana a la concentración de etano. Es importante mencionar en este proceso de producción de hidrógeno, se obtienen beneficios secundarios a través de la producción de metano, etano y acetaldehído que también son materiales combustibles gaseosos.

La **Figura 5.23** presenta el perfil de concentraciones del formaldehído.

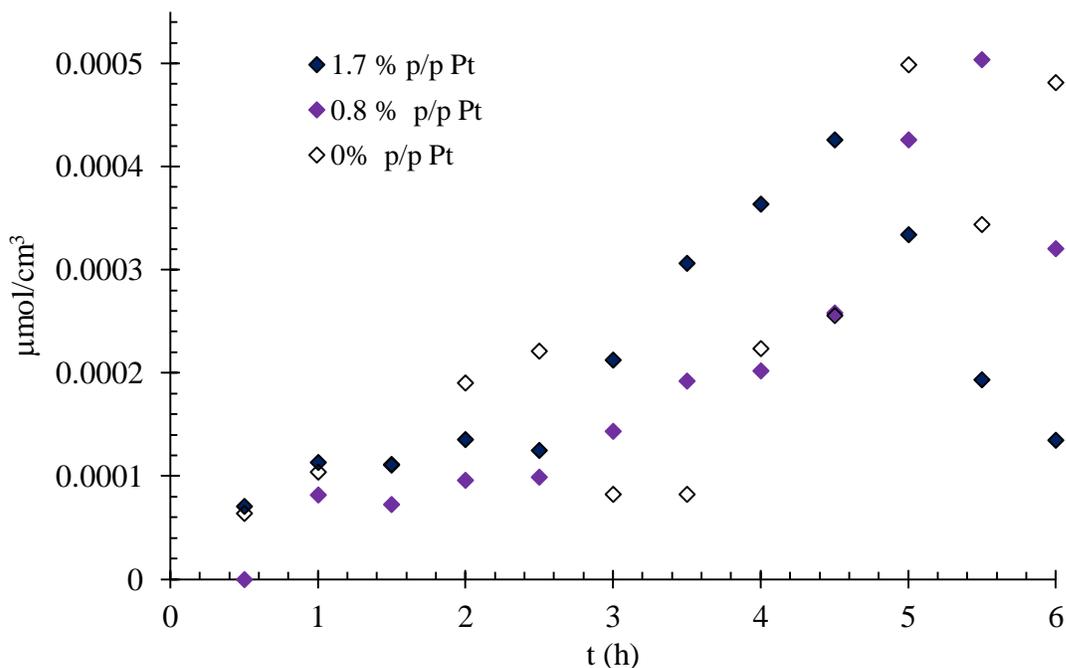


Figura 5.23 Perfil de concentración de formaldehído con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt.

El formaldehído fue detectado y cuantificado pero este compuesto no tiene un perfil de concentración definido, a porcentajes de platino pequeños (0 % p/p y 0.8 % p/p Pt) se presenta una gran dispersión con el tiempo. Además el formaldehído muestra las concentraciones más bajas con respecto al etano y acetaldehído. Las posibles razones de este comportamiento irregular pueden ser problema del GC para detectarlo, el compuesto es muy reactivo y reacciona para dar otro compuesto, es muy inestable termodinámicamente.

De acuerdo al perfil con 1.7 % p/p Pt perfil del formaldehído presenta un máximo y esto podría indicar su producción y degradación. Esta última quizás por una reacción química.

Uno de los compuestos importantes también detectados en los experimentos de producción de hidrógeno es el dióxido de carbono, el cual es un producto derivado de la mineralización completa del etanol, el perfil se muestra en la **Figura 5.24**.

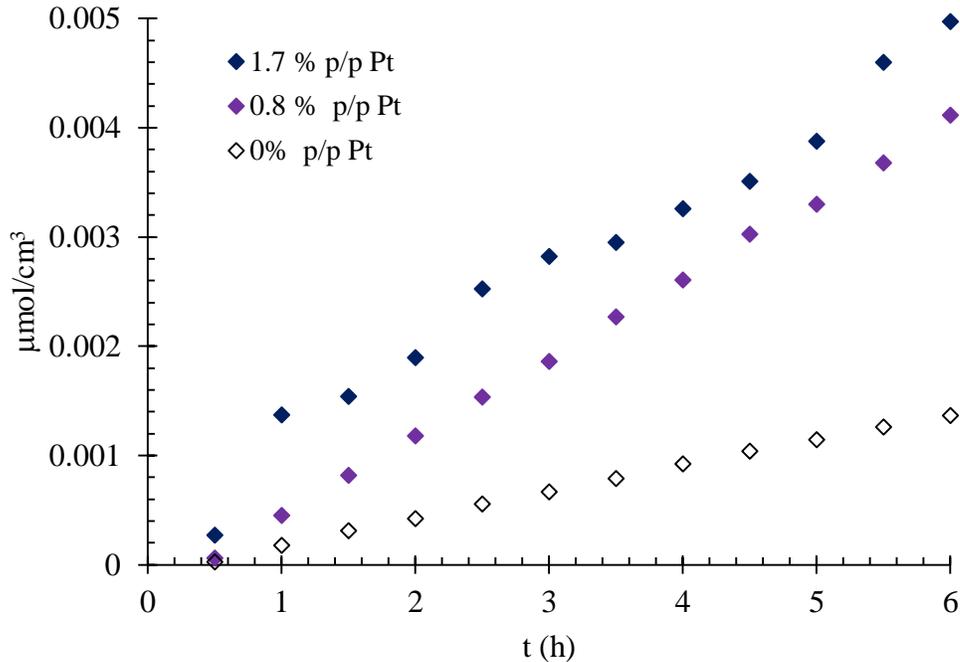


Figura 5.24 Perfil de concentración del dióxido de carbono con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt.

El perfil de concentraciones del CO₂ sigue una tendencia de una línea recta, teniendo una mayor pendiente conforme se aumenta el porcentaje de Pt presente en el TiO₂, con un comportamiento muy similar al perfil del etano.

De acuerdo a los perfiles lineales de concentración contra tiempo para los compuestos etano, acetaldehído y dióxido de carbono, **Figura 5.21**, **Figura 5.23** y **Figura 5.24**, se puede proponer que se producen a través de reacciones de pseudo orden cero con respecto a los reactivos. Lo anterior debido a la pendiente constante de los perfiles de concentración. Es importante mencionar que la reacción química ocurre en la superficie del catalizador, pero es difícil medir las concentraciones superficiales que pudieran indicar los órdenes de reacción reales.

Finalmente la concentración de etanol presente en la fase gas también fue seguida durante el tiempo de reacción, **Figura 5.25**.

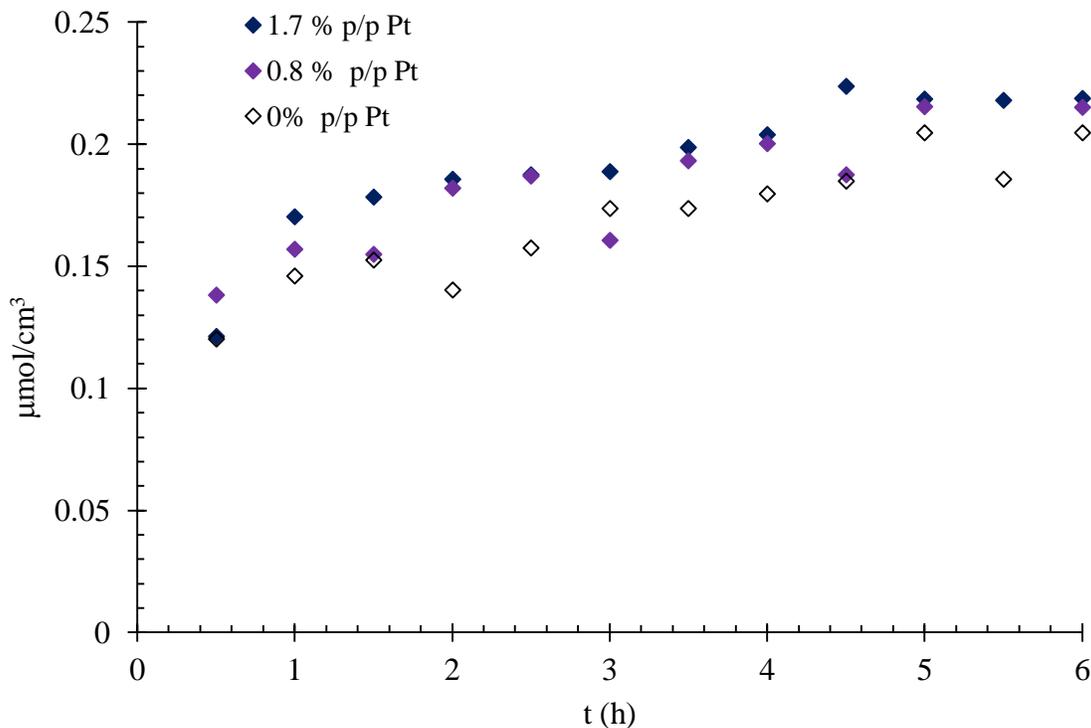


Figura 5.25 Perfil de concentración del etanol con catalizador preparado por sol-gel a diferentes porcentajes en peso de Pt.

Se considera que el etanol detectado en la fase gaseosa proviene de la evaporación de etanol en la solución acuosa agua/etanol, y al parecer la presencia del TiO_2 con las diferentes cargas de platino no afecta a las propiedades coligativas de la solución acuosa, entre otras la presión de vapor. Entonces el etanol detectado no es un producto de una reacción química, cuando el argón está presente en el tanque. Sin embargo cuando se usa como atmósfera en el tanque CO_2 el etanol si es producido por la reacción del CO_2 con los radicales libres del hidrógeno.

Los perfiles de concentración parecen no cambiar mucho a partir de las tres horas, llegando a un comportamiento casi estable, lo cual podría deberse a que existe un equilibrio entre el etanol presente en el líquido y el etanol evaporado presente en el tanque. Tal como se mostrará más adelante, el perfil de etanol en la fase líquida presenta un descenso en su concentración.

5.3.3 Intermediarios presentes en la fase gas con catalizadores por impregnación húmeda

A continuación se presentan los perfiles de concentración de los intermediarios detectados, con los catalizadores preparados por impregnación húmeda, con 0 %, 0.8 % y 1.7 % p/p de Pt. En estos casos los catalizadores con 0 % p/p de Pt corresponden al TiO₂ DP25.

Figura 5.26, presenta los perfiles de concentración de metano durante las seis horas de reacción con una atmosfera de argón.

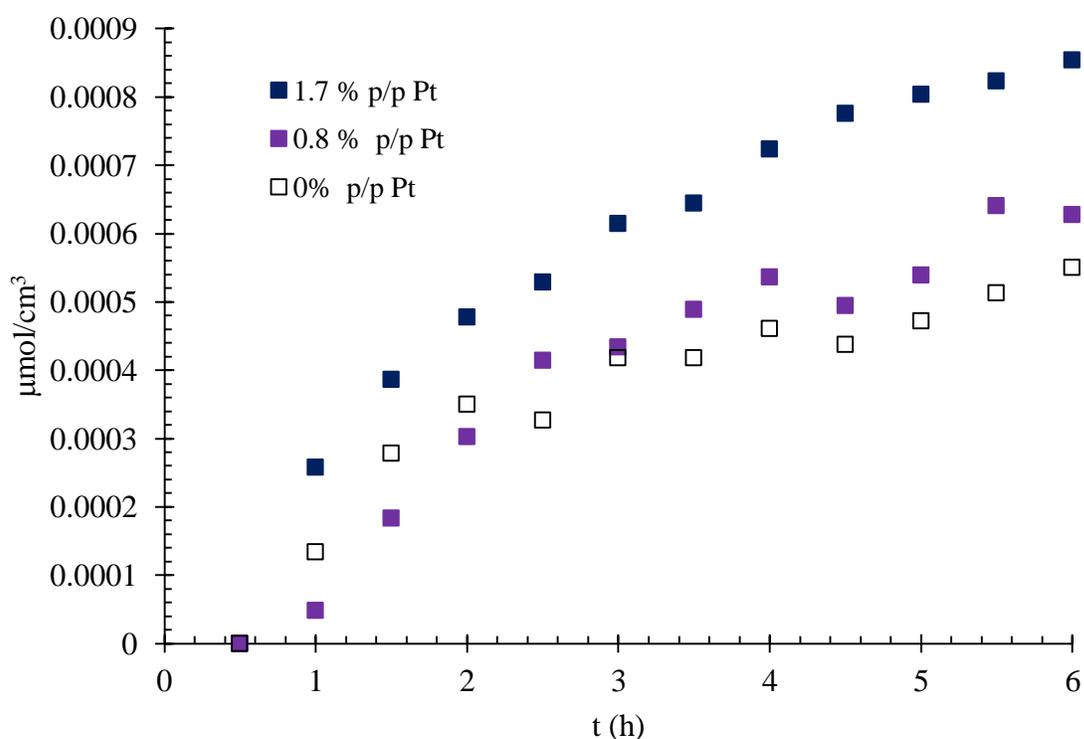


Figura 5.26 Perfil de concentración de metano con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

De la **Figura 5.26**, se observa que existe un ligero aumento en la producción de metano entre los perfiles obtenidos con el catalizador sin platino y el catalizador con un porcentaje de 0.8. Sin embargo, cuando el catalizador tiene una mayor cantidad de platino, 1.7 % p/p, se puede apreciar una mayor separación entre los perfiles antes mencionados. Por otro lado, los tres perfiles de metano muestran una pendiente no constante durante las seis horas de reacción.

La **Figura 5.27** presenta los perfiles de concentración de etano para los catalizadores por impregnación húmeda a diferentes cargas de Pt.

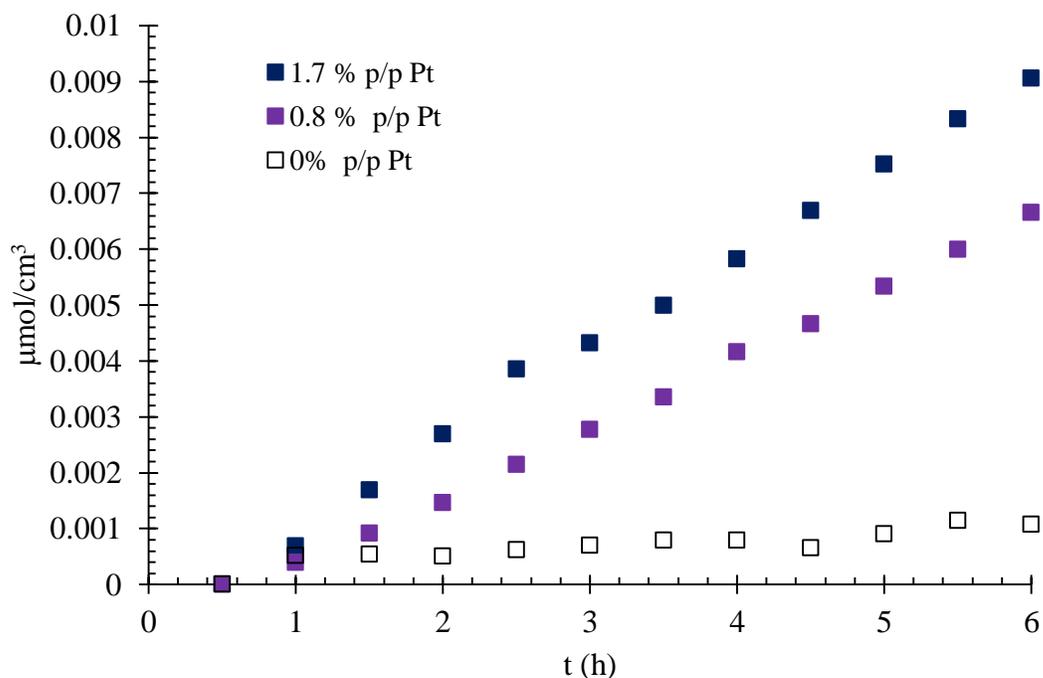


Figura 5.27 Perfil de concentración de etano con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

La generación de etano en el proceso de producción de hidrógeno, **Figura 5.27**, presenta perfiles en los que conforme se aumenta la presencia de platino en el catalizador aumenta la pendiente de la concentración, además los perfiles tienen una línea de tendencia recta. En este caso existe un cambio significativo en cuanto a la producción de etano con el TiO₂ DP25 y un gran aumento cuando se tiene platino.

Al igual que en los resultados de las reacciones con catalizadores preparados por sol-gel donde se obtienen perfiles lineales, aquí se puede proponer que los compuestos con esta tendencia provienen de reacciones con psudeo orden cero.

La **Figura 5.28** muestra los perfiles de concentración de acetaldehído con los catalizadores por impregnación húmeda a diferentes porcentajes de Pt.

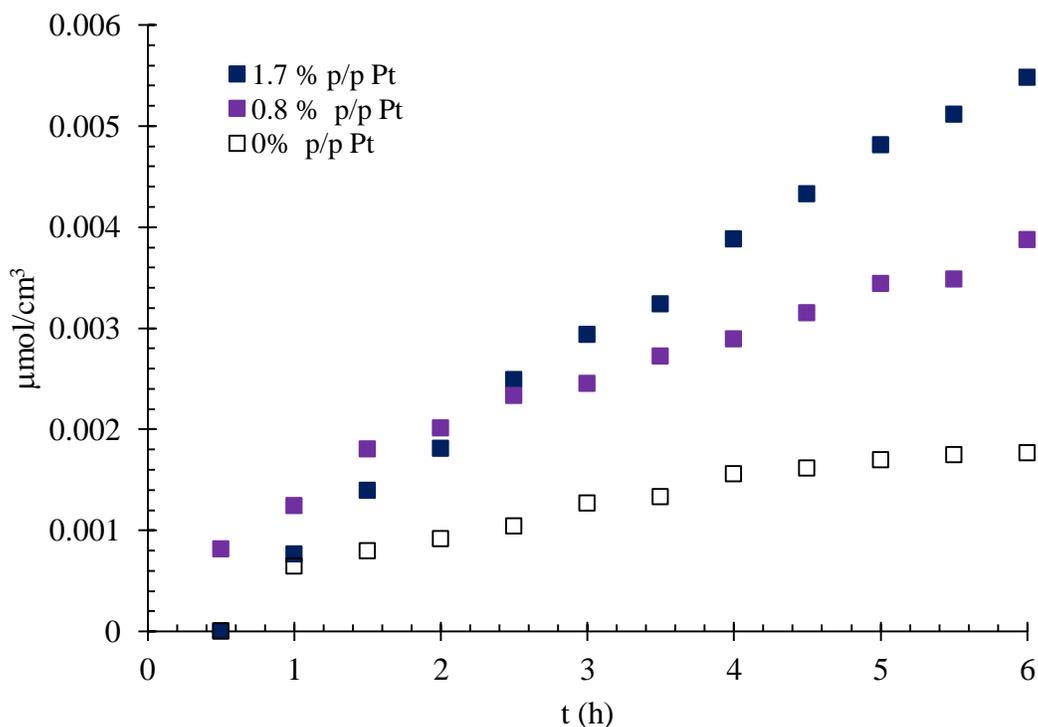


Figura 5.28 Perfil de concentración de acetaldehído con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

De los perfiles mostrados en la **Figura 5.28**, se puede observar que existe un aumento en la generación de acetaldehído con el aumento del porcentaje del platino, además que en el caso del TiO_2 DP25 la concentración del acetaldehído durante las seis horas parece llegar a un punto donde se estabiliza, a diferencia de los catalizadores con platino, en los cuales la producción sigue un comportamiento lineal en forma ascendente.

En la siguiente gráfica, **Figura 5.29**, se muestran los perfiles de concentración de acetaldehído con los catalizadores por impregnación húmeda a diferentes porcentajes de Pt.

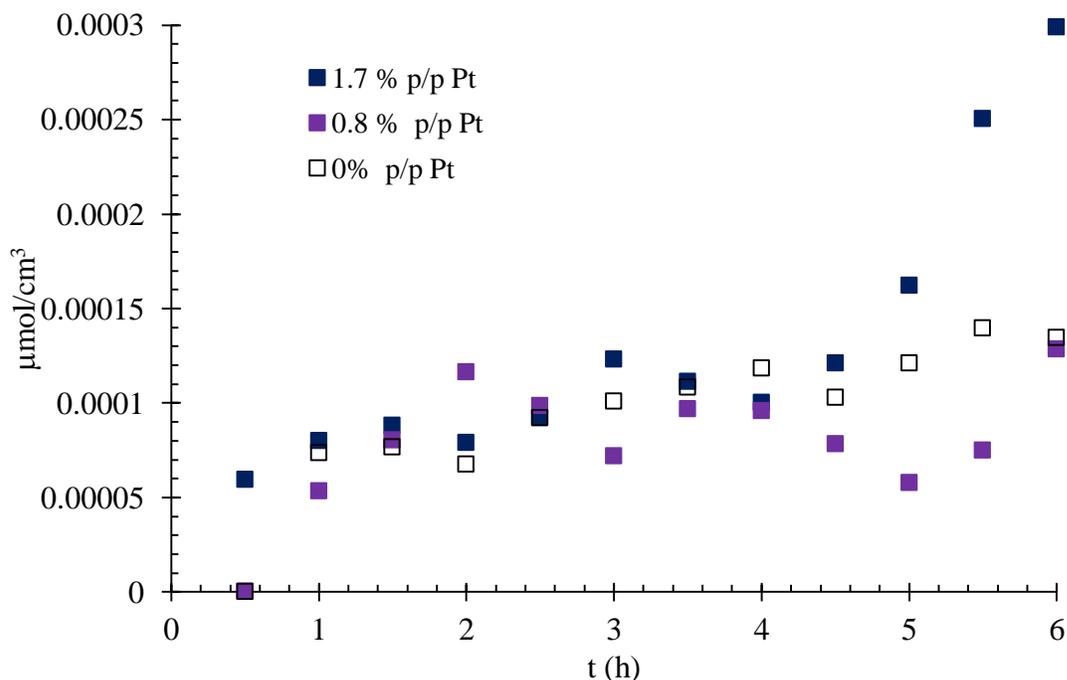


Figura 5.29 Perfil de concentración de formaldehído con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

De forma similar al caso que se presentó en la **Figura 5.29** para los catalizadores preparados por sol-gel, el formaldehído presenta dispersión en la concentración durante las seis horas. Con los catalizadores DP25 y 0.8 % p/p Pt, los perfiles se encuentran por debajo de $0.00015 \mu\text{mole}/\text{cm}^3$, mientras que con el catalizador con mayor porcentaje de platino, 1.7 % p/p, se presenta un aumento considerable durante las últimas dos horas de reacción de forma lineal, el cual se debe indudablemente a la desaparición de uno o varios compuestos que de momento no se sabe cuáles son.

La **Figura 5.30**, muestra los perfiles de concentración de dióxido de carbono con los catalizadores por impregnación húmeda a diferentes porcentajes de Pt.

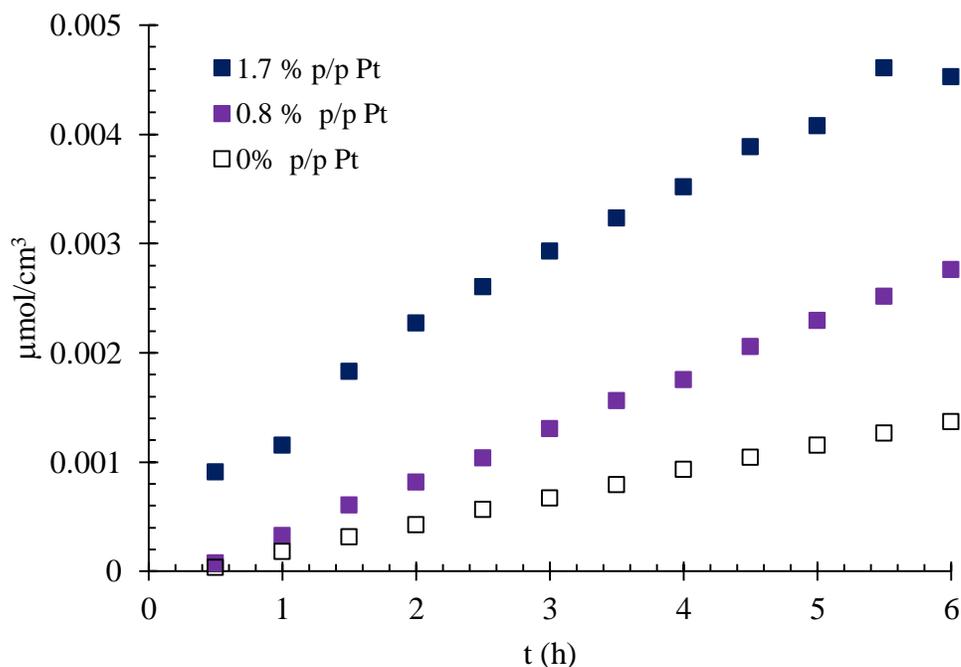


Figura 5.30 Perfil de concentración de dióxido de carbono con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

El dióxido de carbono es el producto final de la oxidación total del etanol y sus intermediarios. Los perfiles mostrados en la **Figura 5.30**, presentan un aumento de la concentración final con el catalizador que contiene mayor carga de platino, lo cual es una evidencia que la presencia del platino favorece a la oxidación total del etanol.

La **Figura 5.31**, muestra los perfiles de concentración de etanol con los catalizadores por impregnación húmeda a diferentes porcentajes de Pt.

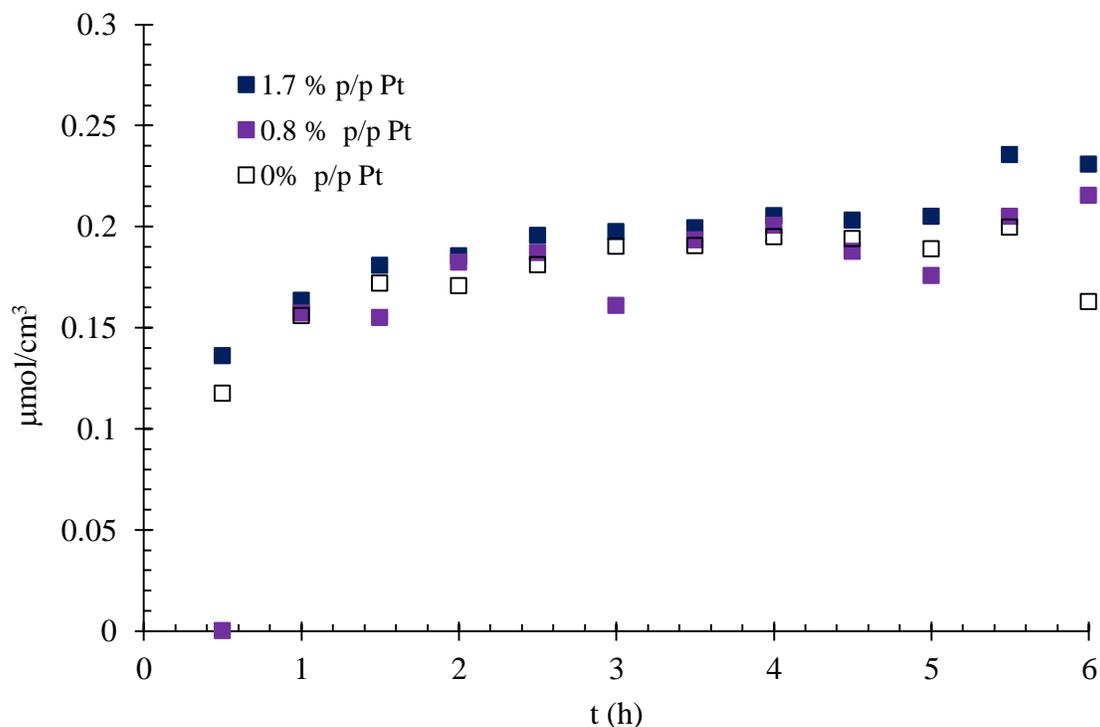


Figura 5.31 Perfil de concentración de etanol con catalizador preparado por impregnación húmeda a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

Al igual que con los catalizadores por sol-gel, el etanol detectado en la fase gas proviene de la evaporación del etanol en la solución líquida de agua/etanol, y los perfiles para todos los casos son muy semejantes.

5.3.4 Intermediarios presentes en la fase gas con catalizadores preparados por impregnación incipiente.

Finalmente se presentan los perfiles de concentración de los intermediarios obtenidos con los catalizadores por impregnación incipiente.

La **Figura 5.32**, presenta los perfiles de concentración del metano obtenido con atmosfera de argón.

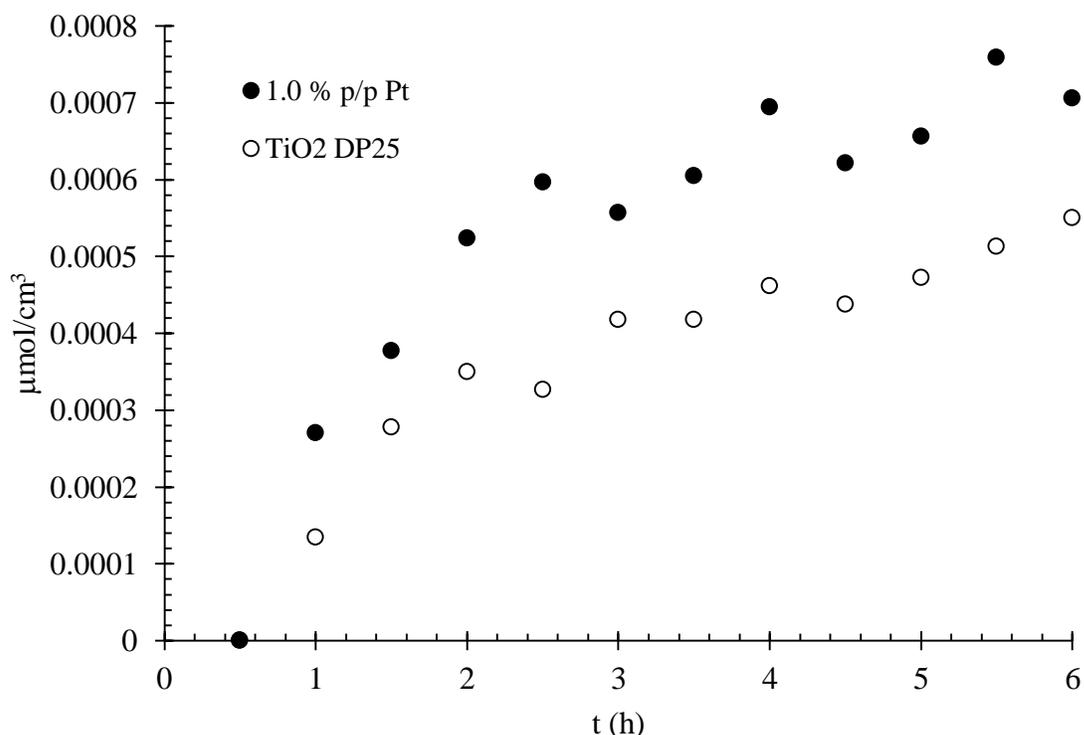


Figura 5.32 Perfil de concentración de metano con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

Se observa una marcada influencia del platino en la producción de metano ya que el perfil correspondiente al catalizador 1.0 % p/p Pt, se encuentra por arriba de aquel para TiO₂ DP25. Recordar que el platino impregnado sobre el TiO₂ actúa como un almacén de electrones lo que evita la recombinación de las cargas eléctricas y favorece a las velocidades de reacción.

La **Figura 5.33**, presenta los perfiles de concentración del etano obtenido con atmosfera de argón.

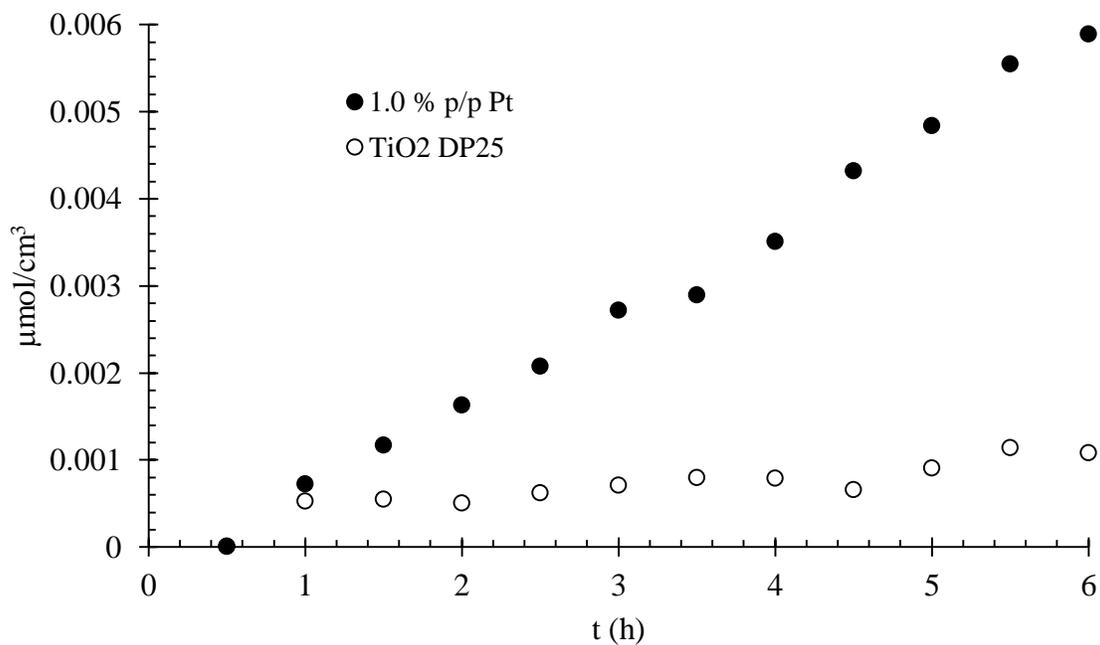


Figura 5.33 Perfil de concentración de etano con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

De nuevo se advierte una influencia importante de la presencia del platino, ya que el perfil obtenido con el material 1.0 % p/p Pt, presenta mayores concentraciones con respecto al perfil del TiO₂ DP25.

La **Figura 5.34**, contiene los perfiles de concentración del acetaldehído obtenidos con atmosfera de argón.

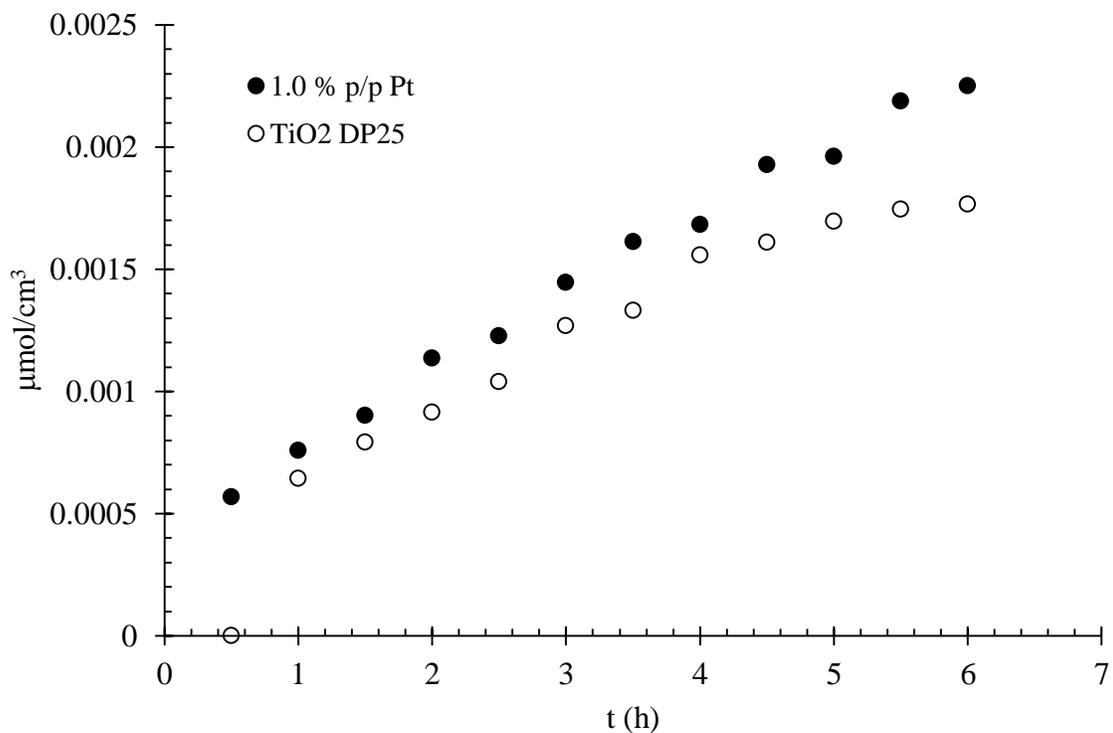


Figura 5.34 Perfil de concentración de acetaldehído con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

Los perfiles correspondientes acetaldehído, **Figura 5.34**, muestran que existe un ligero incremento en la concentración de este compuesto cuando se utiliza el catalizador con 1.0 % p/p Pt, con respecto al perfil obtenido con TiO_2 DP25 teniendo un comportamiento lineal ascendente.

La **Figura 5.35**, muestra los perfiles de concentración del formaldehído obtenidos con atmosfera de argón.

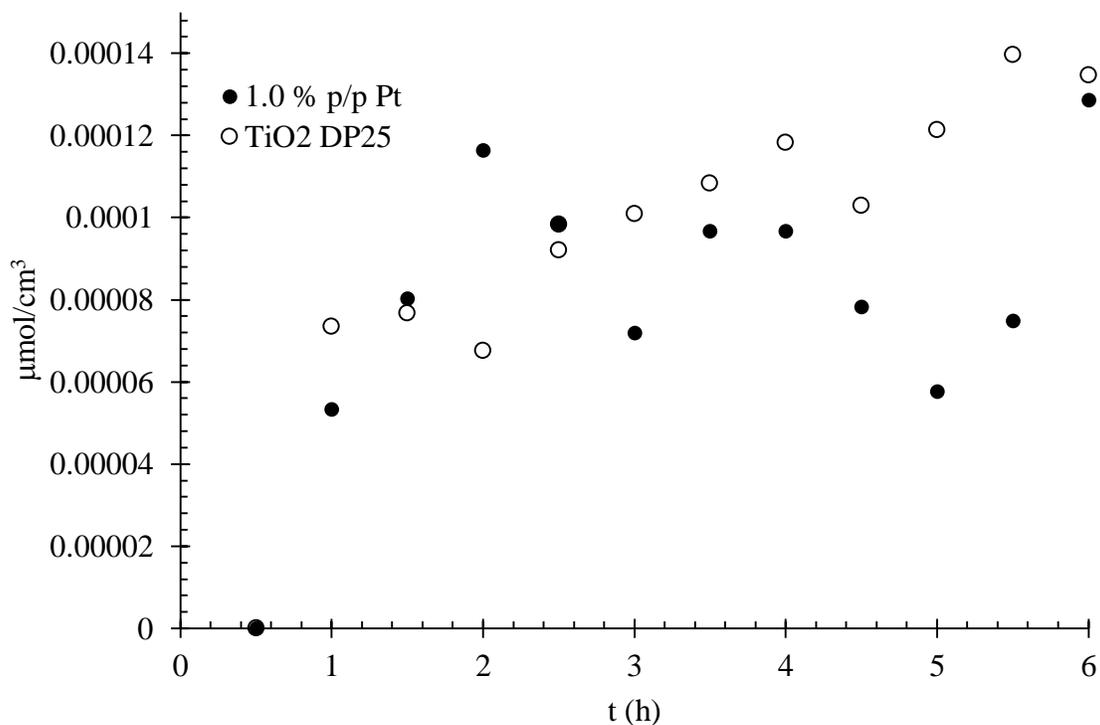


Figura 5.35 Perfil de concentración de formaldehído con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

Tal como se observó en la **Figura 5.23** y **Figura 5.29**, con los catalizadores por sol-gel e impregnación húmeda, el formaldehído detectado no muestra un perfil definido y las concentraciones muestran una ligera dispersión durante las seis horas de reacción. Además que no existe una diferencia clara entre los perfiles obtenidos con TiO₂ DP25 sin y con platino.

La **Figura 5.36**, muestra los perfiles de concentración de dióxido de carbono con los catalizadores por impregnación incipiente.

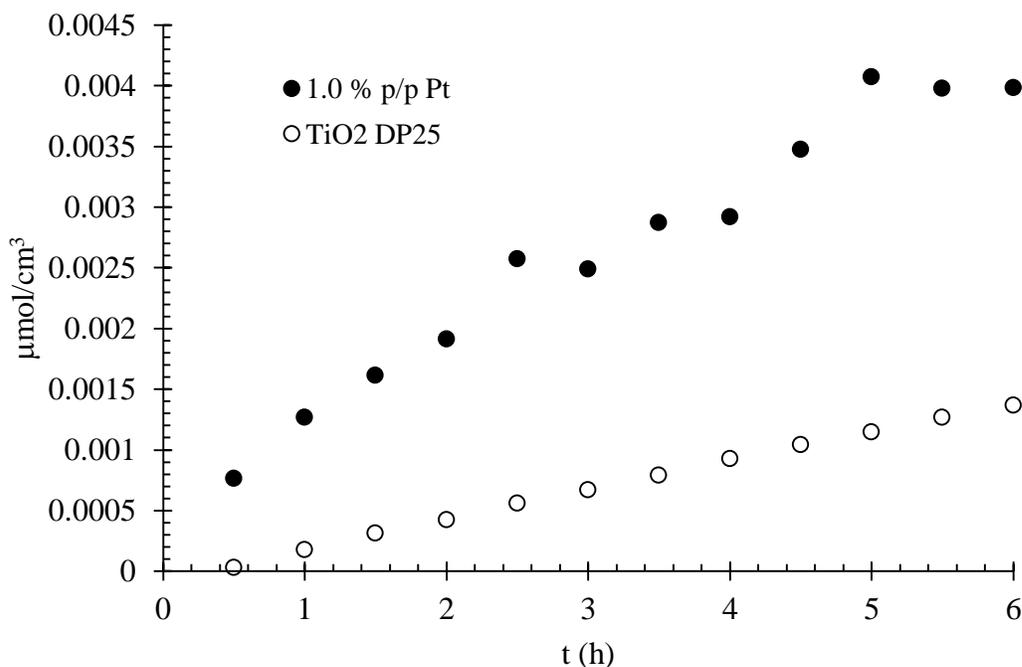


Figura 5.36 Perfil de concentración de dióxido de carbono con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

En acuerdo con lo observado para los perfiles de CO₂ con los diferentes catalizadores, **Figura 5.24** (sol-gel) y **Figura 5.30** (impregnación húmeda), existe una gran similitud en los perfiles de CO₂. En ambos casos se manifiesta un aumento en la producción de CO₂ cuando se tiene el catalizador con platino. El perfil obtenido con el TiO₂ DP25, **Figura 5.36**, indica que la generación de pares de electrones/hueco se recombinan, teniendo una deficiencia en las reacciones de producción de hidrógeno y la degradación del etanol.

La **Figura 5.37**, muestra los perfiles de concentración de etanol durante los experimentos con los catalizadores por impregnación incipiente.

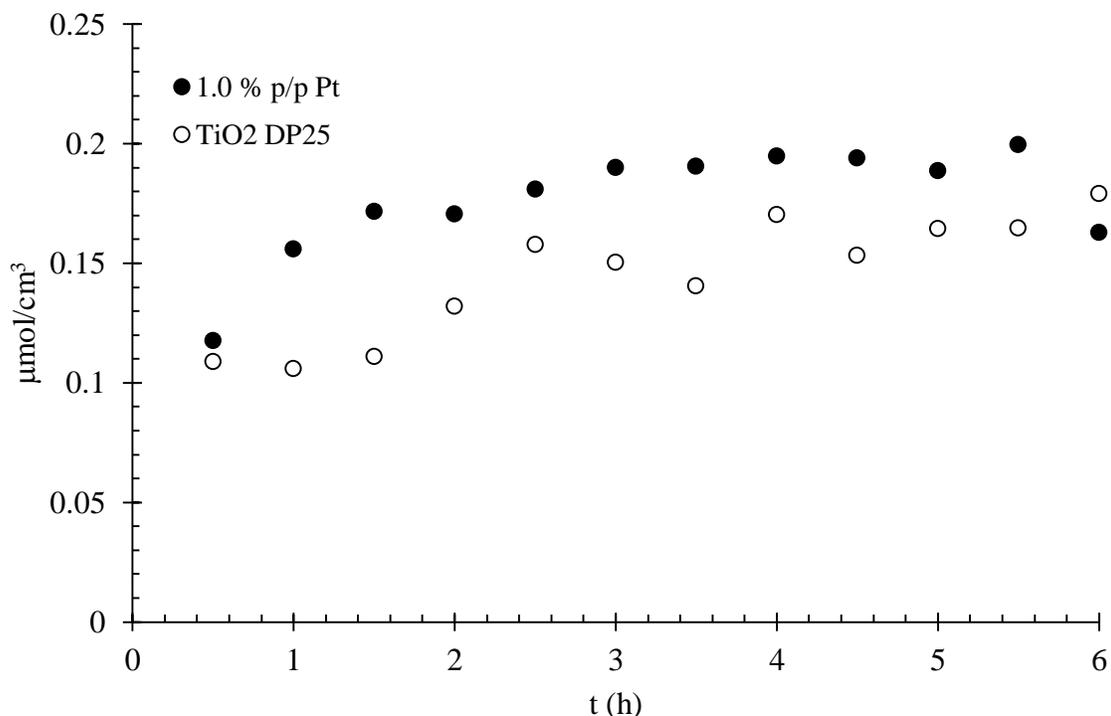


Figura 5.37 Perfil de concentración de etanol con catalizador preparado por impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de Pt, y Argón.

En el caso del perfil de concentración del etanol en la fase gaseosa, se considera que proviene de la evaporación del etanol en presente en la mezcla líquida etano agua. Lo anterior será corroborado más adelante cuando se discuta los perfiles del etanol en la fase líquida, en los cuales se observa una disminución en la concentración. En la **Figura 5.37**, se tiene un aumento en las primeras horas de reacción para después llegar a un punto donde prácticamente se estabiliza la concentración del etanol. Por otro lado, existe una ligera diferencia entre los perfiles obtenidos con catalizador DP25 y con el catalizador DP25 con 1.0 % p/p Pt, pero al final del experimento, al parecer los perfiles son iguales.

Hasta aquí se han presentado los perfiles de concentración para el H₂ y para todos los demás compuestos obtenidos (metano, etano, acetaldehído, formaldehído, dióxido de carbono y etanol) con los catalizadores preparados por sol-gel, impregnación húmeda e impregnación incipiente, usando argón como gas inerte en el tanque. Lo anterior ha permitido revisar los

comportamientos de la producción o desaparición de los compuestos durante el tiempo de reacción, y la influencia del platino en las reacciones químicas cuando se encuentra en la red cristalina o en la superficie del TiO₂. A continuación se presenta en la **Figura 5.38** un resumen de la acumulación de los diferentes compuestos al finalizar cada experimento.

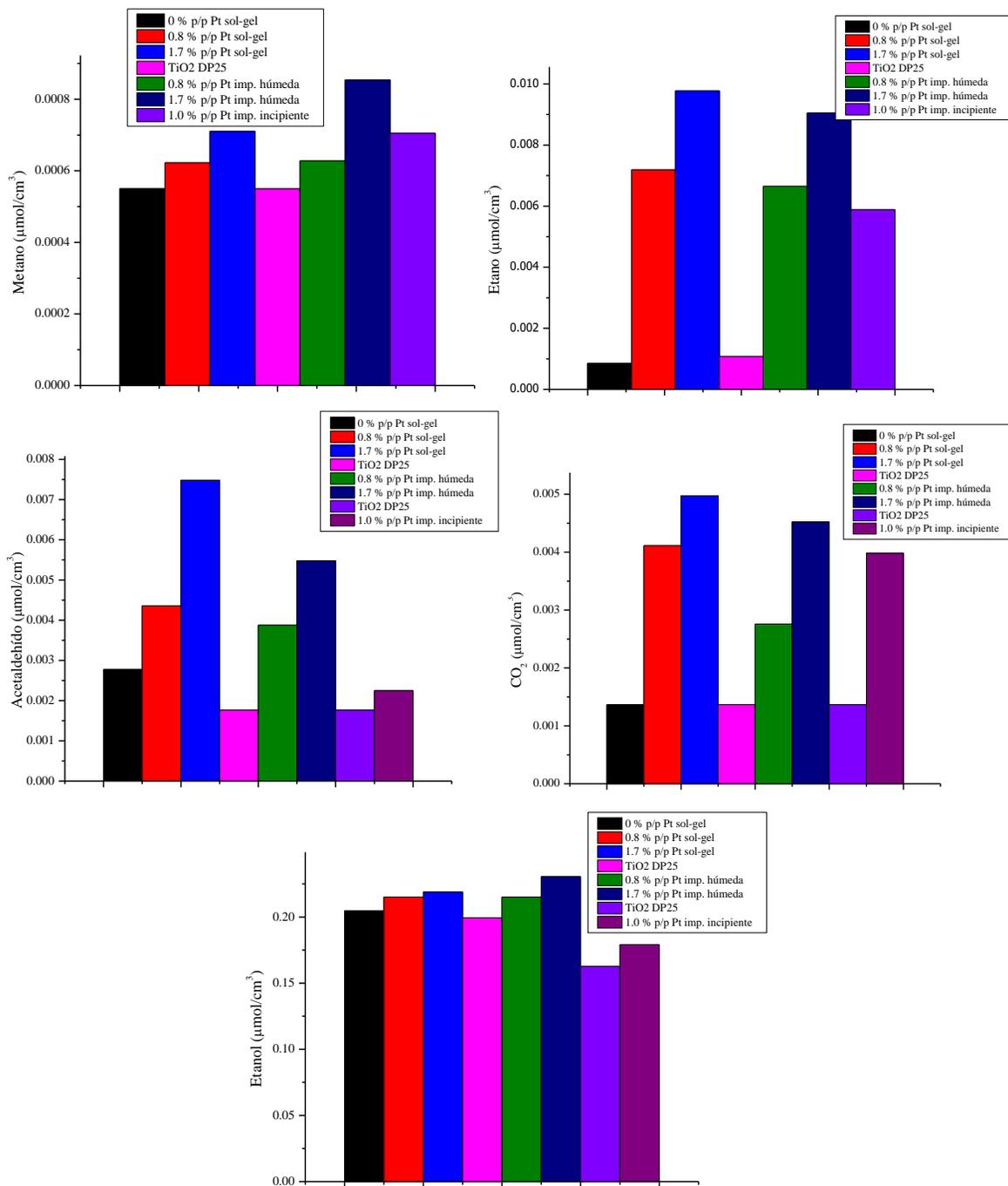


Figura 5.38 Concentración de los intermediarios presentes durante la reacción de producción de hidrógeno.

Se observa que el catalizador preparado por sol-gel con 1.7% p/p Pt, permitió obtener las mayores concentraciones en la última muestra del experimento. El etano fue el compuesto que reportó mayor concentración y para el cual se observa una gran influencia del platino, ya que sin este la concentración es pequeña.

Por lo tanto el platino influye en gran medida ya que cuando se encuentra impregnado sobre el catalizador, interviene como un almacén de electrones retardando así la recombinación de cargas electrón/hueco, produciendo más hidrógeno y por ende más radicales OH, que reaccionen con el agente de sacrificio, el etanol, tal como se ilustra en la **Figura 5.10** Por otra parte cuando el platino se encuentra como dopante en el TiO₂ se introducen niveles energéticos intermedios en la brecha de energía prohibida, que actúan como escalones que reducen la energía requerida para efectuar la promoción del electrón de las bandas de valencia a la de conducción.

De esta forma se ha concluido la presentación y discusión de la variación con el tiempo de los diferentes compuestos detectados y cuantificados en la fase gaseosa. A continuación se hará lo propio para la fase líquida. La interpretación de los resultados en ambas fases proporcionara un entendimiento integral del proceso de formación de producción de hidrógeno y de los otros gases combustibles.

Es importante aclarar que las cantidades de intermediarios reportadas son muy pequeñas y que no satisfacen el balance de radicales libres OH[•] como se demostrará en las secciones siguientes.

5.4 Intermediarios presentes en la fase líquida

En esta sección se presentarán y discutirán los perfiles de concentración de los compuestos detectados y cuantificados en la fase líquida. Se reportan los perfiles de etanol y peróxido usando argón como atmósfera y los catalizadores preparados por impregnación y sol-gel.

El ácido acético también fue estudiado pero las concentraciones son muy pequeñas y no serán consideradas en el esquema de reacciones.

5.4.1 Etanol en la fase líquida

Uno de los compuestos más importantes de analizar, presente en la fase líquida es el etanol, el cual es alimentado al reactor en el inicio de los experimentos de producción de hidrógeno, como agente de sacrificio, necesario para ser oxidado por el radical OH^\bullet producido en la reacción de oxidación del ion OH^- con el hueco generado. Esto permitirá establecer un equilibrio en el consumo de las cargas eléctricas generadas que eventualmente reducirá la recombinación de las mismas. En este sentido es muy importante estudiar la degradación del etanol y sus intermediarios ya que será posible establecer una red de reacciones que eventualmente conducirán también a la producción del hidrógeno, adicional al hidrógeno producido por la reacción de protón H^+ con el electrón fotogenerado.

En la medida que el etanol reacciona en la fase líquida, se espera que su concentración disminuirá durante el tiempo de reacción. La **Figura 5.39**, muestra el perfil del etanol durante los experimentos de producción de hidrógeno con catalizadores por impregnación.

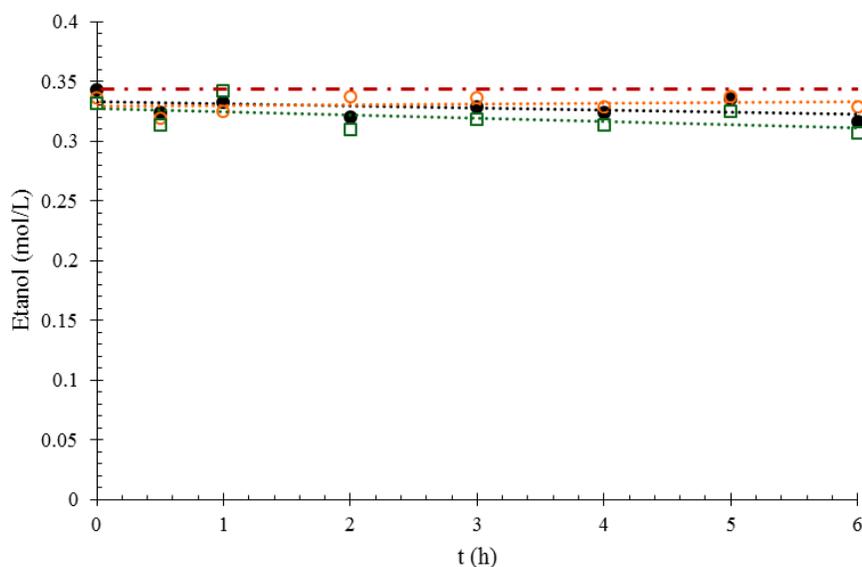


Figura 5.39 Concentración del etanol en la fase líquida con catalizador (○) TiO_2 DP25, (●) TiO_2 1.0 % p/p Pt preparado por impregnación incipiente, (□) TiO_2 1.7 % p/p Pt preparado por impregnación húmeda, con atmósfera de Ar.

La concentración inicial del etanol en el reactor es 2.0 % v/v (0.34 mol/L), con atmósfera de argón en el tanque del reactor. Durante los experimentos se observa una lenta tendencia a

descenso en la concentración con un comportamiento siempre oscilatorio, con los diferentes tipos de catalizadores. Conforme se aumenta el porcentaje de platino la disminución de la concentración es mayor. Lo cual podría ser indicativo de la generación del etanol por la reacción del CO_2 con los radicales libres H^\bullet .

La **Figura 5.40**, se reporta el perfil del etanol durante los experimentos de producción de hidrógeno con catalizadores preparados por sol-gel.

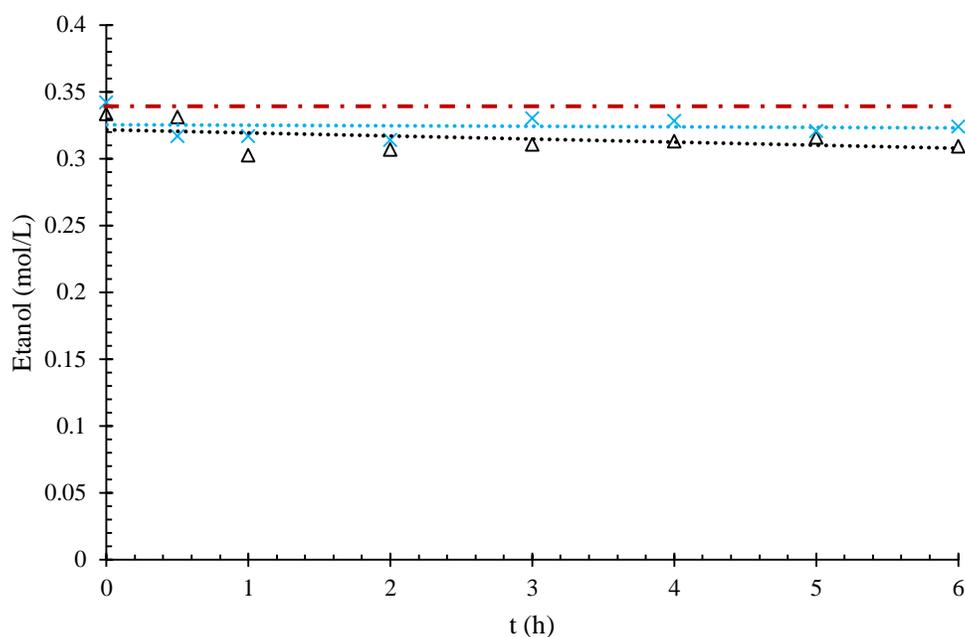


Figura 5.40 Concentración del etanol en la fase líquida con catalizador preparado por sol-gel (X) TiO_2 0 % p/p Pt y (Δ) TiO_2 1.7 % p/p Pt, con atmósfera de Ar.

En la **Figura 5.40**, se muestra un comportamiento similar entre el catalizador preparado por sol-gel sin platino y el catalizador con 1.7 % p/p. Comparando la **Figura 5.39** y **Figura 5.40**, el catalizador por sol-gel e impregnación húmeda ambos con 1.7 % p/p Pt, muestran la concentración más pequeña de etanol al finalizar el experimento, con respecto a los demás. Lo anterior indica una mayor producción de radicales OH y concuerda con las cantidades mayores cantidades de hidrógeno producido. Se obtuvieron resultados semejantes con los catalizadores por impregnación y sol-gel.

Es importante resaltar que la concentración de etanol oscila durante el tiempo del experimento y finalmente la tendencia es a descender lentamente. Precisamente las oscilaciones hicieron sospechar que el etanol se produce y se degrada pues los resultados presentados en la gráfica son el promedio de varias repeticiones y se tuvo siempre el cuidado de trabajar con equipos limpios para evitar contaminación de las muestras. En afán de clarificar si el etanol se produce se decidió trabajar con una atmósfera de CO₂ en el tanque, en vez de argón y los resultados se mostraran más adelante.

5.4.2 *Etanol, atmósfera de CO₂*

Experimentos con el Reactor Photo CREC-Water II modificado para producción de hidrógeno se llevaron a cabo empleando dióxido de carbono, como gas de purga de aire y consecuentemente del oxígeno del reactor y como atmósfera presente durante la reacción de producción de hidrógeno. Esto con el fin de clarificar si el etanol podría ser producido, mediante la reacción de foto reducción de CO₂ con los radicales hidrógenos presentes en el medio.

Los catalizadores con mejor desempeño de producción de hidrógeno, sol-gel 1.7 % p/p Pt, por impregnación húmeda 1.7 % p/p Pt y por impregnación incipiente 1.7 % p/p Pt, se emplearon para llevar a cabo estos experimentos, reportados en la **Figura 5.41**.

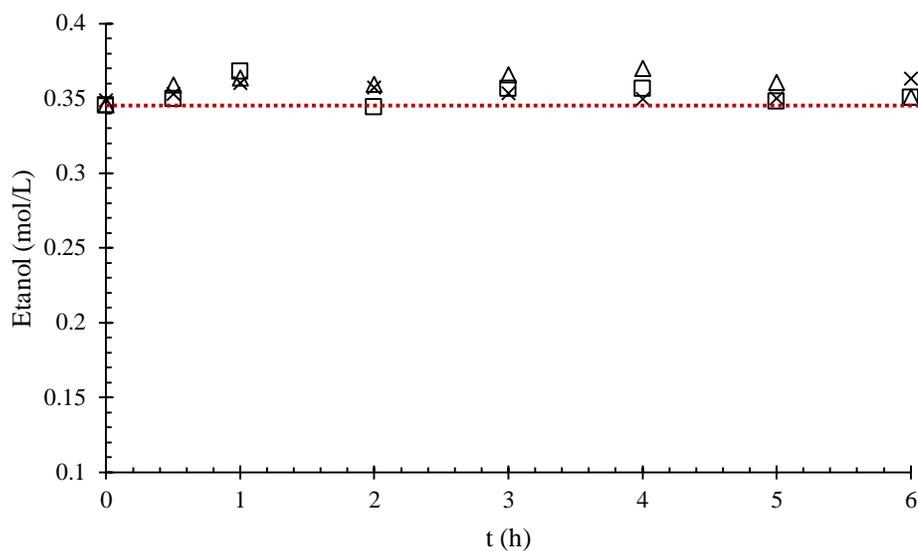


Figura 5.41 Concentración del etanol en la fase líquida con catalizadores (X) TiO_2 1.0 % p/p Pt (impregnación incipiente), (Δ) TiO_2 1.7 % p/p Pt (sol-gel) y (\square) TiO_2 1.7 % p/p Pt (impregnación húmeda), con atmósfera de CO_2 .

En la **Figura 5.41**, se observa que el comportamiento de los tres perfiles es muy semejante lo que permite concluir que el tipo de catalizador no afecta a la producción de etanol. Se puede advertir que el perfil de concentración del etanol durante el periodo de reacción prácticamente se mantiene constante con pequeños incrementos durante algunas horas.

Comparando estos resultados con aquellos obtenidos con atmósfera de argón, no se nota una degradación del etanol durante el tiempo de reacción, lo cual es indicativo de que el CO_2 como atmósfera de reacción permite una regeneración del etanol a través de la reacción:



Este tipo procesos fotocatalíticos para convertir CO_2 en algún alcohol ya sido reportado por varios autores [75–78], y termodinámicamente este tipo de reacción es posible.

Mediante el cromatógrafo de gases se pudo seguir el perfil del CO_2 en la fase gas, en la **Figura 5.42** se presenta dicho perfil.

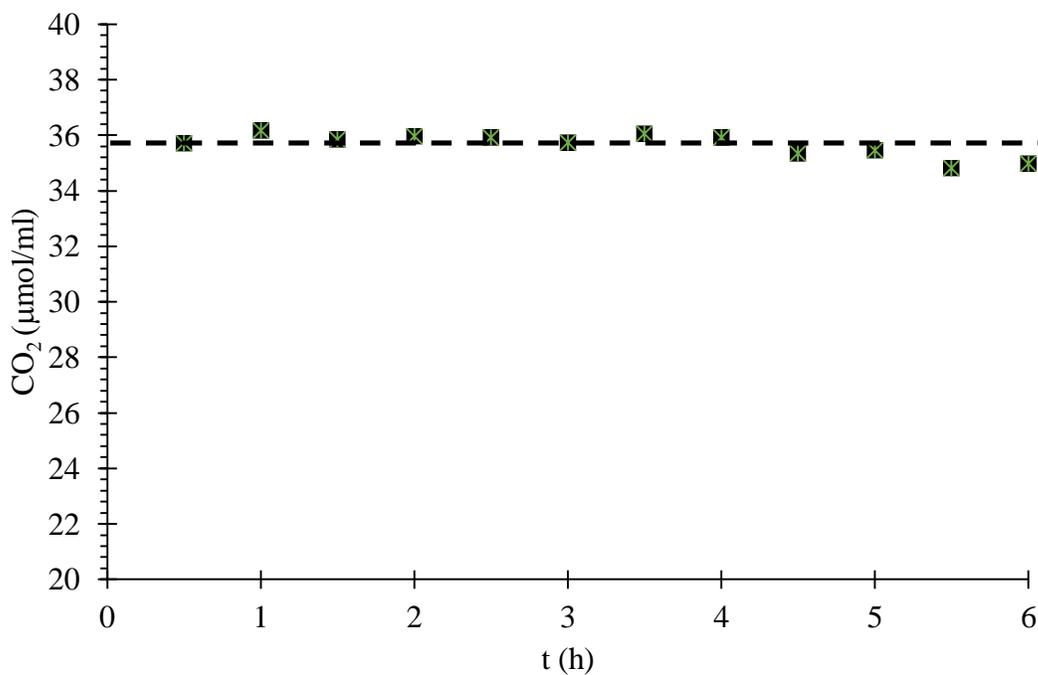


Figura 5.42 Perfil de concentración de CO_2 , dentro del tanque de almacenamiento.

La **Figura 5.42**, permite observar que durante las primeras cuatro horas la concentración se mantiene constante y luego existe una ligera disminución del CO_2 . Ciertamente la concentración de CO_2 es muy grande y no se advierte su consumo para la producción de etanol, en los perfiles de CO_2 .

Por lo tanto el uso de argón como atmósfera inerte dentro del reactor Photo CREC-Water II, implica que el etanol empleado como agente de sacrificio, se degrade por la reacción de los radicales libres OH^\bullet y esto presenta una gran desventaja para este tipo de procesos, ya que el etanol puede ser empleado como biocombustible.

En cambio sí se emplea dióxido de carbono como atmósfera dentro de este reactor, el etanol se degrada pero luego se produce por la reacción de foto reducción de CO_2 , ecuación 5-12. De esta forma se llevan a cabo dos procesos que son la producción de hidrógeno por la

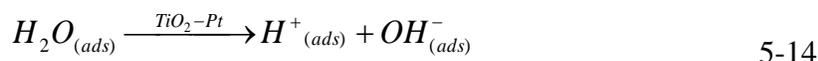
disociación de agua, y la foto reducción de CO_2 en alcohol, lo cual hace que el sistema sea autosustentable, y atienden dos problemas: la producción de un combustible como el hidrógeno y la conversión de CO_2 , un gas de efecto invernadero, en un alcohol que también es un combustible.

5.5 Esquema de reacciones

Los resultados reportados permiten generar una propuesta de un esquema de reacciones, comenzando con la foto generación del par de cargas electrón/hueco por la irradiación del catalizador.



El agua adsorbida será disociada en el protón H^+ y en ion OH^- , por el efecto del pH del agua.



Adicionalmente se obtienen protones por la disociación del agua sobre el catalizador.



El catalizador irradiado contienen platino con diferentes porcentajes 0.4 %, 0.8 % y 1.7 % p/p. Es aceptado en la literatura tal como ya se discutió en la sección 5.3 anterior que el platino va a mejorar la eficiencia de reacción, tanto cuando se encuentra impregnado sobre el TiO_2 , o como dopante del TiO_2 .

El protón será reducido por el electrón para generar el radical libre hidrógeno. Y posteriormente formar la molécula H_2 a través de un enlace covalente entre dos radicales libre hidrógeno.

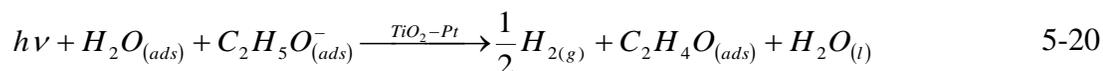


El ion OH^- será oxidado por el hueco para obtener el radical libre OH.

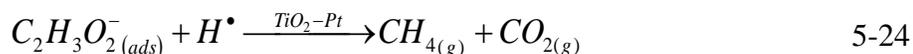
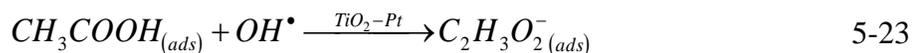
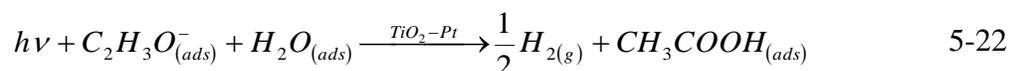
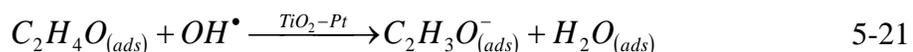


Posteriormente el OH^\bullet oxidará al agente de sacrificio, produciendo intermediarios y dióxido de carbono.

En la sección 5.4 se presentaron los perfiles de concentración para los compuestos metano, etano, acetaldehído, dióxido de carbono y etanol. Basado en estos datos experimentales se proponen las siguientes reacciones. Se produce acetaldehído, mediante el consumo de un radical OH^\bullet en la reacción con el etanol.

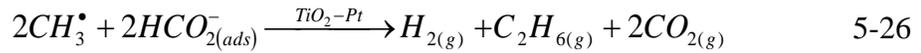


El acetaldehído si fue detectado en cantidades apreciables, **Figura 5.22**, **Figura 5.28** y **Figura 5.34**. El acetaldehído producido se degrada a ácido acético y luego a metano con el consumo de tres radicales OH^\bullet , mediante las siguientes reacciones:

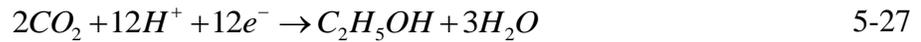


El ácido acético se detectó en muy pequeñas cantidades ya que es un intermediario que se produce y consume como lo manifiesta la secuencia de reacciones propuesta.

Adicionalmente, el ácido acético producido también se degrada para formar etano con el consumo de dos radicales OH^\bullet , mediante las siguientes reacciones:



Una de las aportaciones de este trabajo es que el CO₂ producido durante este tipo de reacciones o como atmósfera dentro del tanque del reactor, produce etanol por la reacción de foto reducción, consumiendo radicales libres hidrógeno.



El conjunto anterior de reacciones se respresenta a través de la siguiente red de reacciones.

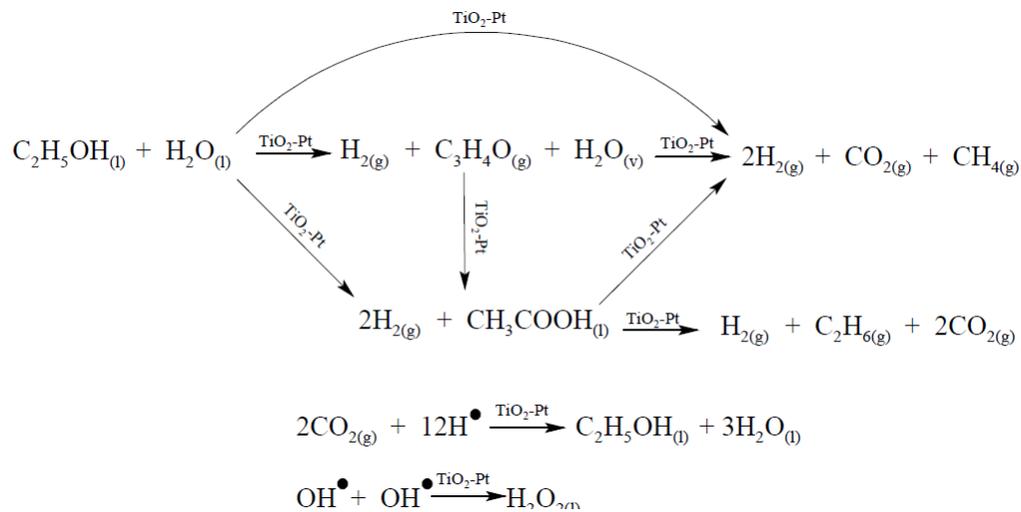


Figura 5.43 Red de reacciones para la producción de hidrógeno usando etanol como agente de sacrificio.

5.6 Balance de OH[•] y H[•]

A partir de este esquema de reacciones se puede generar un balance de radicales OH[•] y H[•] generados. El numero de moles de H[•] proviene de multiplicar por dos al numero de moles de moleculas H₂, ecuacion 5-28. A su vez el numero de moles de OH[•] es igual al numero de moles de H[•] debido a que conservan una relacion estequiometrica uno a uno.

$$H^{\bullet} = 2[H_2]_{t=6h} V_R \quad 5-28$$

Donde H^{\bullet} es el número de moles de radicales hidrógeno generados, $[H_2]$ es la concentración de moléculas de hidrógeno cuantificadas al final del experimento (seis horas), V_R es el volumen del tanque para la fase gas. A continuación se presenta un ejemplo del cálculo, a partir de la concentración de hidrógeno obtenida a las 6 horas con un catalizador TiO_2 por impregnación incipiente de 1.0 % p/p Pt, sabiendo que la concentración es $0.2915 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ **Figura 5.15**

$$H^{\bullet} = 2 \left[0.2915 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]_{t=6h} (5716 \text{ cm}^3) = 0.0033 \text{ moles}$$

De forma experimental se puede realizar el conteo de los radicales OH^{\bullet} que se produjeron y reaccionaron con el etanol, mediante las cantidades de intermediarios fotogenerados y multiplicarlos por los OH^{\bullet} que se consumieron. Un ejemplo para esto se presenta a continuación, para el caso del CO_2 detectado, de acuerdo a las ecuaciones 5-24 y 5-26, se reporta el consumo de 6 moles de radicales OH para producir al CO_2 .

$$OH^{\bullet} = 6[CO_2]_{t=6h} V_R = 6 \left[0.0039 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]_{t=6h} (5716 \text{ cm}^3) = 0.00013 \text{ moles}$$

Se realiza un procedimiento similar para los demás compuestos, multiplicando por cuatro, tres y por uno (número de OH^{\bullet} requeridos para producir cada compuesto) a los moles del metano, etano y acetaldehído de forma tal que al final se suman todos los OH que se consumieron para comparar este valor con el que se obtiene del hidrógeno medido. Para realizar esta comparación se tomaron las cantidades obtenidas de los intermediarios, CO_2 y del hidrógeno a tiempo igual a seis horas.

Para el caso del CO_2 se hizo un cálculo adicional, donde se toma en cuenta el CO_2 que puede estar disuelto en la fase líquida del reactor, esto se hizo mediante la ley de Raoult. Esto debido

a que en este tipo de experimentos no se permite el escape de ninguno de los productos a diferencia de experimentos de purificación de agua donde el tanque del reactor esta abierto a la atmosfera, permitiendo el escape del CO₂. A continuación se muestra un ejemplo del calculo para el CO₂ generado con el catalizador 1.0 % p/p Pt. El vaor depresion de saturacion del CO₂ tiene un valor de 7210 kPa [79].

$$P_T y_{CO_2} = P_{sat}^v x_{CO_2}$$

$$P_T = 1.14 \text{ atm}$$

$$y_{CO_2} = 6.4439 \times 10^{-5}$$

$$P_{sat}^v = 7210.0 \text{ kPa} \left(\frac{0.0098692 \text{ atm}}{1 \text{ kPa}} \right) = 71.157 \text{ atm}$$

$$T = 303 \text{ K}$$

$$x_{CO_2} = \frac{P_T y_{CO_2}}{P_{sat}^v} = 1.03237 \times 10^{-6}$$

$$\eta_{CO_2} = 1.03137 \times 10^{-6} \frac{\text{moles } CO_2}{\text{moles totales}} (328.66 \text{ moles } H_2O + EtOH) = 3.388 \times 10^{-4} \text{ moles de } CO_2$$

$$OH^\bullet = 6 \eta_{CO_2, t=6h} = 6 \left[3.388 \times 10^{-4} \text{ mol} \right]_{t=6h} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

La **Figura 5.44**, presenta el número de radicales OH[•] medidos a través de los intermediarios y el CO₂ comparado con los radicales H[•], para el caso del valor obtenido con catalizaodor 1.0 % p/p Pt.

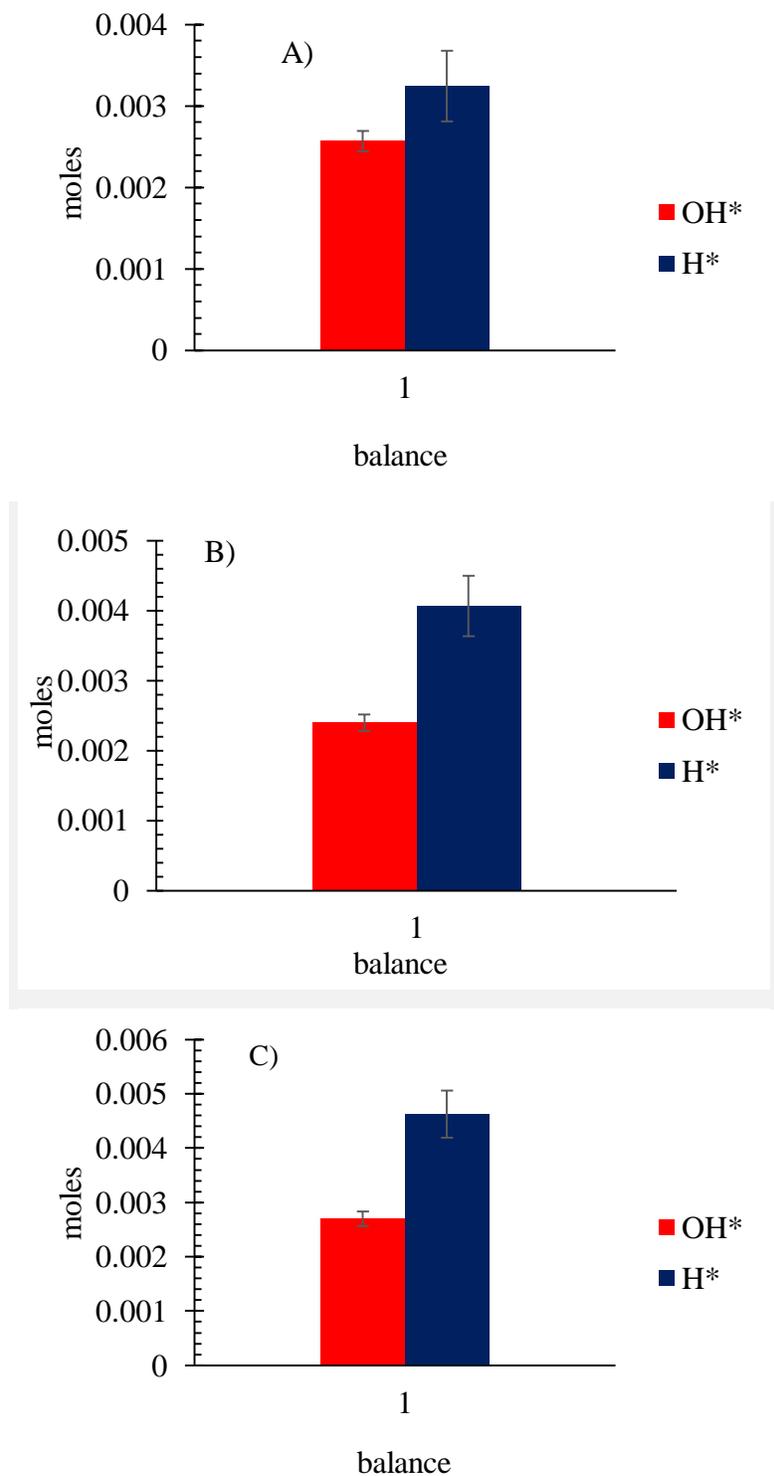


Figura 5.44 Balance de radicales OH^* y de H^* empleando el catalizador A) 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente, B) 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda y C) 1.7 % p/p Pt por sol-gel.

Como se puede observar de la gráfica, los números de moles de los radicales OH^\bullet y H^\bullet no son iguales. Esto puede ser debido a que existen especies que implican el consumo de OH^\bullet que no se han determinado. Una de estas especies que aún no sea detectado es el peróxido de hidrógeno producido por la reacción entre dos radicales OH^\bullet , por lo que a continuación se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación del H_2O_2 en el sistema de reacción.

5.7 Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Una de las hipótesis de este estudio es que el peróxido de hidrógeno se puede producir en este tipo de procesos fotocatalíticos, mediante la reacción entre los radicales OH^\bullet presentes en la solución.



Por lo que mediante una metodología por titulación de permanganato de potasio se logró cuantificar al H_2O_2 presente en la fase líquida del reactor. La **Figura 5.45**, reporta los mili moles obtenidos durante la producción de hidrógeno, con catalizadores por sol-gel y por impregnación.

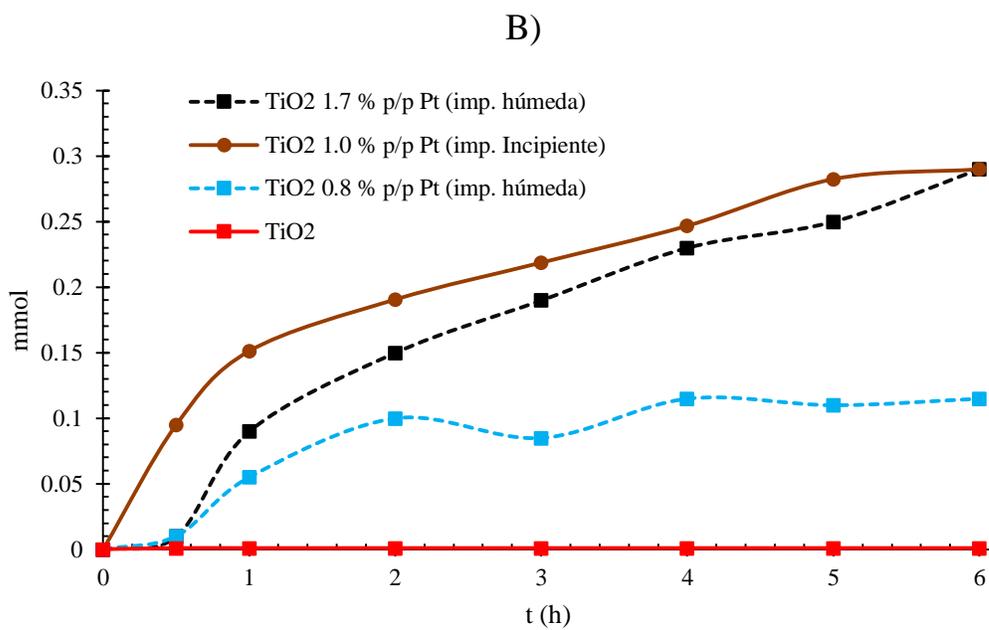
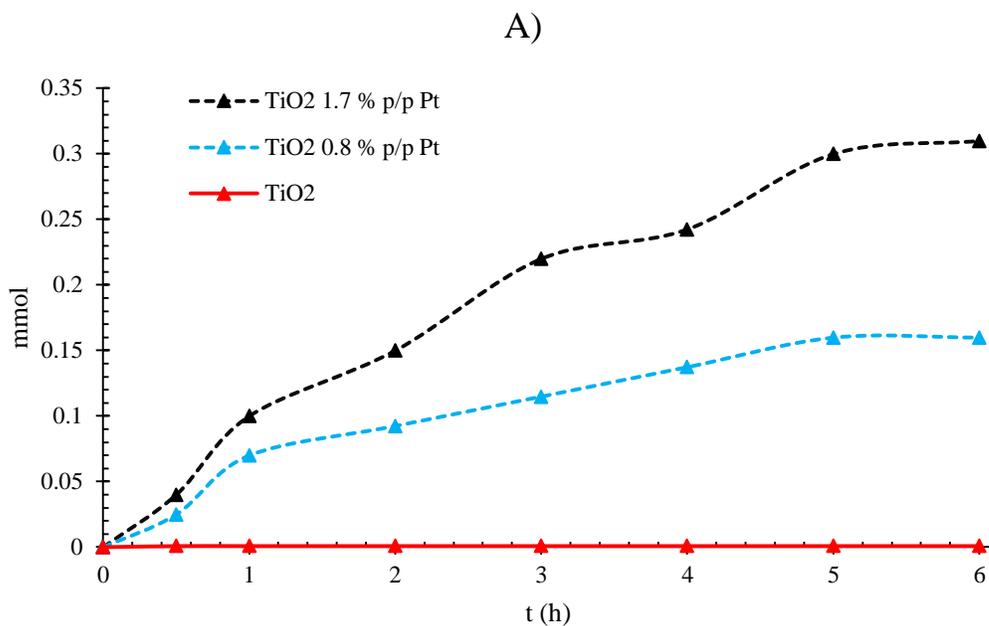


Figura 5.45 Mili moles producidos de H_2O_2 con catalizadores preparados por A) sol-gel, B) impregnación húmeda e incipiente, con atmósfera de Ar.

Por lo tanto de los gráficos de la **Figura 5.45**, se confirman la producción de peróxido de hidrógeno, acorde con las reacciones ya antes mencionadas. Se puede observar que las mayores producciones de H_2O_2 fueron obtenidas con los catalizadores sol-gel 1.7 % p/p Pt, por impregnación húmeda 1.7 % p/p Pt, y por impregnación incipiente 1.0 % p/p Pt. Para los tres caso los perfiles son semejantes ya que a las tres horas se obtienen cantidades de 0.21 mmoles y a las seis horas 0.30 mmoles. Los catalizadores preparados por sol-gel e impregnación húmeda ambos con 0.8 % p/p Pt, reportan las menores producciones de H_2O_2 . De esta forma queda evidente que en lo general la producción de peróxido de hidrógeno es afectada principalmente por la cantidad de platino y no por el método de preparación del catalizador.

Se pueden calcular los moles consumidos para producir peróxido de hidrógeno, y se adicionan a los moles de OH^\bullet involucrados en la producción de los otros compuestos, obtenidos para los catalizadores con 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente, 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda y 1.7 % p/p Pt por sol-gel. Los moles de OH^\bullet resultantes deben ser iguales a los moles de H^\bullet . La cantidad de moles de peróxido de hidrógeno que se leen en la **Figura 5.45** a tiempo de seis horas es de 0.29 mmoles.

$$OH^\bullet = 2(H_2O_2)_{t=6h} = 2[0.29 \text{ mmol}]_{t=6h} = 0.58 \text{ mmoles}$$

Los cuales se suman a los ya antes calculados, y presentados en la **Figura 5.44**.

$$OH^\bullet_{\text{totales}} = 2.57 \text{ mmoles} + 0.58 \text{ mmoles} = 3.15 \text{ mmoles}$$

En la **Figura 5.46** se presenta de forma gráfica la comparación entre los radicales OH^\bullet y H^\bullet para los tres catalizadores mencionados. Este mismo procedimiento se realiza para los otros dos casos de los catalizadores por impregnación húmeda y sol-gel.

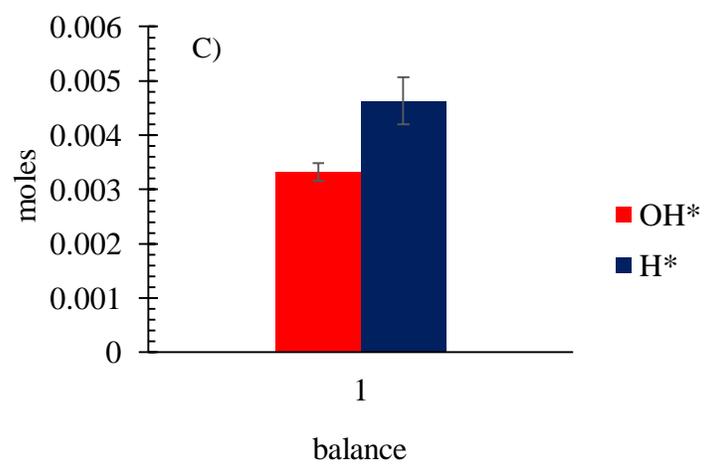
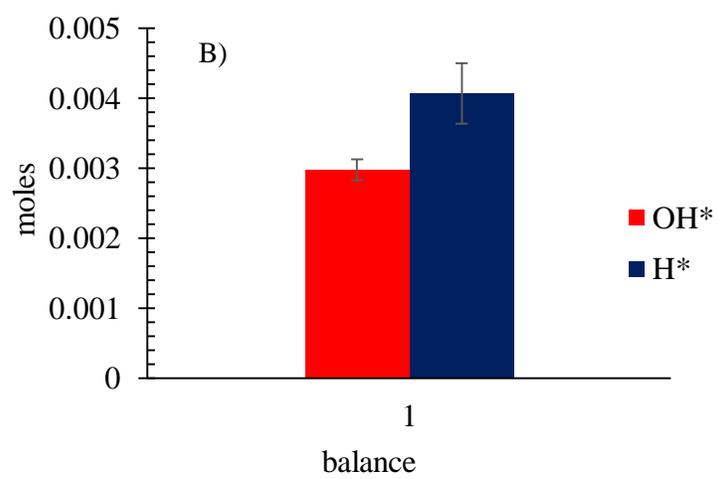
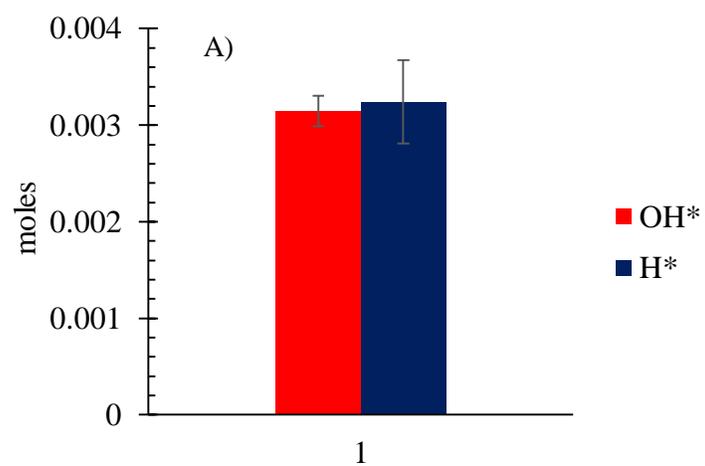


Figura 5.46 Balance de radicales OH^\bullet y de H^\bullet empleando el catalizador preparado A) 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente, B) 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda y C) 1.7 % p/p Pt por sol-gel, con el aumento de los OH^\bullet consumidos para la producción de H_2O_2 .

De la **Figura 5.46**, se puede observar que sólo en un caso se logra cerrar el balance entre los dos radicales, el cual fue con el catalizador por impregnación incipiente 1.0 % p/p Pt. Y en los otros dos casos, y a pesar de considerar los moles de OH^\bullet para producir peróxido de hidrógeno, no se logra cerrar el balance faltando OH^\bullet los cuales pueden haber sido consumidos en otra especie que no se pudo detectar con este estudio.

5.8 Balance de carbono

Es muy importante realizar un balance de carbono al finalizar el experimento para comparar a la sumatoria de los carbonos de cada compuesto presente en la muestra con el carbono alimentado en la muestra cero al inicio del experimento. En caso de que las cantidades de carbono no sean iguales, faltaran compuestos por detectar.

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo para el catalizador 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente.

Moles de carbonos al principio del experimento:

$$\eta_{EtOH} = 0.3425 \frac{mol}{L} (6.0L) = 2.055 \text{ moles de etanol}$$

$$\eta_C = (2.055 mol) \left(2 \frac{\text{moles de carbono}}{\text{moles de etanol}} \right) = 4.11 mol \text{ de C}$$

Moles de carbonos al final del experimento (6 horas).

- Etanol en la fase líquida

$$\eta_{EtOH} = 0.328 \frac{mol}{L} (6.0L) = 1.968 mol$$

$$\eta_C = (1.968 mol) \left(2 \frac{\text{moles de carbono}}{\text{moles de etanol}} \right) = 3.936 mol \text{ de C}$$

- Etanol en la fase gaseosa

$$\eta_{EtOH} = 0.1491 \frac{\mu mol}{mL} (5716 mL) = 8.588 \times 10^{-4} mol$$

$$\eta_C = \left(8.588 \times 10^{-4} mol \right) \left(2 \frac{\text{moles de carbono}}{\text{moles de etanol}} \right) = 1.7176 \times 10^{-3} mol de C$$

- Metano en la fase gas

$$\eta_{CH_4} = 0.0050191 \frac{\mu mol}{mL} (5716 mL) = 2.8689 \times 10^{-5} mol$$

$$\eta_C = \left(2.8689 \times 10^{-5} mol \right) (1) = 2.8689 \times 10^{-5} mol de C$$

- Etano en la fase gas

$$\eta_{C_2H_6} = 0.005886 \frac{\mu mol}{mL} (5716 mL) = 3.3610 \times 10^{-5} mol$$

$$\eta_C = \left(3.3610 \times 10^{-5} mol \right) (2) = 6.722 \times 10^{-5} mol de C$$

- Acetaldehído en la fase gas

$$\eta_{C_2H_6O} = 0.0015 \frac{\mu mol}{mL} (5716 mL) = 8.574 \times 10^{-6} mol$$

$$\eta_C = \left(8.574 \times 10^{-6} mol \right) \left(2 \frac{\text{moles de carbono}}{\text{moles de etanol}} \right) = 1.7148 \times 10^{-5} mol de C$$

- CO₂ en la fase gas

$$\eta_{CO_2} = 0.003503 \frac{\mu mol}{mL} (5716 mL) = 2.0177 \times 10^{-5} mol$$

$$\eta_C = \left(2.0177 \times 10^{-5} mol \right) \left(1 \frac{\text{moles de carbono}}{\text{moles de etanol}} \right) = 2.0177 \times 10^{-5} mol de C$$

Sumatoria de los moles de carbono a las 6 horas son:

$$\eta_c \Big|_{t=6.0h} = (3.936 moles) + (1.7176 \times 10^{-3} moles) + (2.8689 \times 10^{-5} moles) \\ + (6.722 \times 10^{-5}) + (1.7148 \times 10^{-5} moles) + (2.0177 \times 10^{-5} moles)$$

$$\eta_c \Big|_{t=6.0h} = 3.9378 moles$$

Esta cantidad se comparara con el número de moles alimentados. Porcentaje de error en el balance de carbonos con respecto al inicial.

$$\%error = \frac{C_{t=0} - C_{t=6h}}{C_{t=0}} \times 100 = \frac{4.11 - 3.93}{4.11} \times 100 = 4.37\%$$

En la siguiente Tabla 6 se muestran los resultados de este balance para los otros dos casos.

Tabla 6 Balance de carbono con los diferentes catalizadores empleados

Catalizador empleado TiO₂	Moles de carbono (t= 0)	Moles de carbono (t= 6 h)	Porcentaje de error
1.0 % p/p Pt (imp. incipiente)	4.11	3.93	4.37
1.7 % p/p Pt (imp. húmeda)	4.11	3.9	4.4
1.7 % p/p Pt (sol-gel)	4.11	3.91	4.3

Es muy importante mencionar que este error es muy pequeño y permite concluir que se cierra el balance de carbono. Ciertamente no se tomó en cuenta el ácido acético porque se detectó en cantidades insignificantes que pueden contribuir al error calculado.

También se calcularon los balance de carbono para los experimentos hechos con los catalizadores con menor carga de Pt (0 % y 0.8 % p/p preparados por impregnación húmeda, error 3.9 % y con 0 % y 0.4 % p/p por sol-gel, error 3.8 %), y en todos los casos se obtuvieron errores aun menores. Esto indica la eficiencia del proceso fotocatalítico para la degradación del etanol y producción de hidrógeno. La adecuada detección de todos los compuestos permitirá establecer un esquema de reacciones más apropiado.

5.9 Eficiencias cuánticas

Uno de los parámetros más importantes en reacciones fotoquímicas y fotocatalíticas son las eficiencias cuánticas, que son empleadas para calcular la eficiencia energética durante una conversión foto catalítica o en la foto degradación de algún compuesto orgánico.

La eficiencia cuántica (Quantum yields, ϕ) es definida como la relación entre el número de moléculas degradadas o moléculas generadas y el número de fotones absorbidos por el catalizador (Cassano *et al.*, 1995). Por lo tanto las eficiencias cuánticas para la producción de hidrógeno pueden ser calculadas por la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{\text{número moléculas producidas}}{\text{número de fotones absorbidos por el catalizador}} \quad 5-30$$

La ecuación anterior también se puede representar en forma de porcentaje de la siguiente forma [20]:

$$\% \phi = \frac{\left[\frac{dN_{H\cdot}}{dt} \right]}{P_a} \times 100 \quad 5-31$$

Donde $\frac{dN_{H\cdot}}{dt}$ es la velocidad de número de moles de radicales hidrógeno. Este valor es obtenido de las pendientes de los perfiles de producción de hidrógeno para los diferentes catalizadores multiplicando por dos, P_a es el número de moles de fotones absorbidos por unidad de tiempo o velocidad de fotones absorbidos por el catalizador, Tabla 7.

Tabla 7 Fotones absorbidos por los tres tipos de catalizadores.

Tipos de catalizadores	P_a (Einstein/h)
Impregnación incipiente	0.0157
Impregnación húmeda	0.0158
Sol-gel	0.0107

Sin embargo una definición más global de la eficiencia de este tipo de reacciones fotocatalíticas de producción de hidrógeno con presencia de un agente de sacrificio, es la siguiente la cual involucra las velocidades de producción de los radicales libres hidrógeno e hidroxilo:

$$\% \varphi = \frac{\left[\frac{dN_{H\cdot}}{dt} \right] + \left[\frac{dN_{OH\cdot}}{dt} \right]}{P_a} \times 100 \quad 5-32$$

Donde se agrega el término de los radicales $OH\cdot$ que como se ha mencionado por cada fotón que incide en el material semiconductor se generan dos cargas eléctricas, y cada una permite producir a cada especie de radicales. Por lo tanto para calcular esta eficiencia global se presenta a continuación un ejemplo, para el caso del catalizador TiO_2 1.7 % p/p Pt preparado por sol-gel.

Primero se toman dos valores consecutivos de las concentraciones de H_2 , para este ejemplo se toman el valor de 2.5 h y 3.0 h, y se obtienen el valor de $H\cdot$ multiplicando por dos, se restan y se dividen entre el intervalo de tiempo 0.5 h.

$$[H_2]_{t=2.5h} = 0.1258 \frac{\mu mol}{cm^3} \quad [H_2]_{t=3.0h} = 0.1654 \frac{\mu mol}{cm^3}$$

Número de radicales $H\cdot$

$$H\cdot_{t=2.5h} = 0.1258 \frac{\mu mol}{cm^3} (5715 cm^3) \left(2 \frac{mole\ de\ H\cdot}{mol\ de\ H_2} \right) = 0.00145\ mol$$

$$H\cdot_{t=3.0h} = 0.1654 \frac{\mu mol}{cm^3} (5715 cm^3) \left(2 \frac{mole\ de\ H\cdot}{mol\ de\ H_2} \right) = 0.0019\ mol$$

Después se obtiene $\frac{dN_{H\cdot}}{dt}$, que es la pendiente entre estos dos puntos:

$$\frac{dN_{H\cdot}}{dt} = \frac{0.0019\ mol - 0.00145\ mol}{3.0\ h - 2.5\ h} = 0.0009 \frac{mol}{h} \quad \therefore \quad \frac{dN_{OH\cdot}}{dt} = 0.0009 \frac{mol}{h}$$

Finalmente se divide por el número de fotones absorbidos por el catalizador y se multiplica por 100 para tener el porcentaje.

$$\% \varphi = \frac{\left[\frac{dN_{H\cdot}}{dt} \right] + \left[\frac{dN_{OH\cdot}}{dt} \right]}{P_a} \times 100 = \frac{0.0009 \frac{\text{mol}}{h} + 0.0009 \frac{\text{mol}}{h}}{0.0107 \frac{\text{Einstein}}{h}} \times 100 \% = 16.77 \%$$

De forma similar se calcula las eficiencias cuánticas de los demás puntos, y para cada perfil de H₂ obtenido por los diferentes catalizadores.

La **Figura 5.47** reporta las eficiencias cuánticas del catalizador por impregnación incipiente.

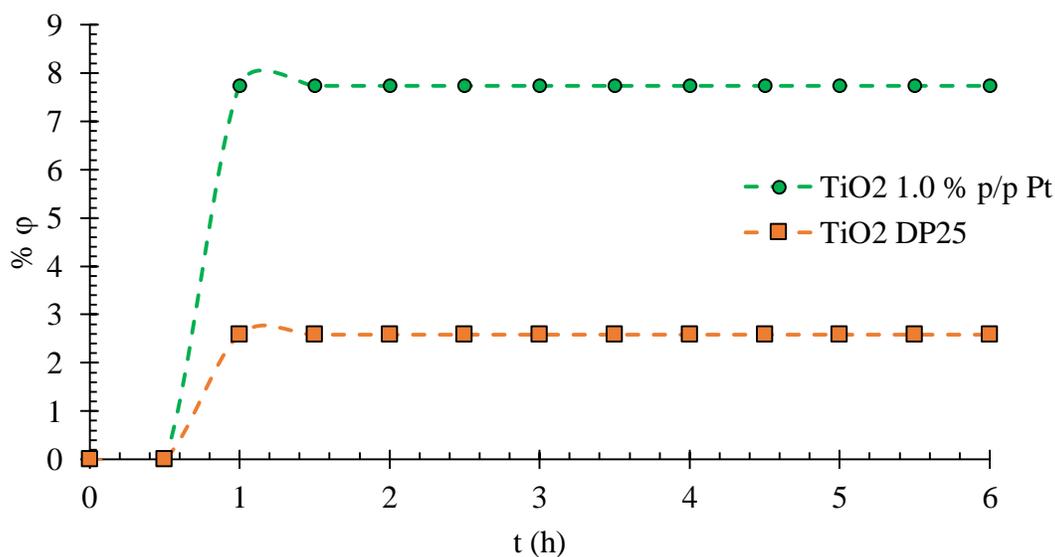


Figura 5.47 Eficiencias cuánticas globales con catalizadores TiO₂ DP25 y catalizador TiO₂ preparado con 1.0 % p/p Pt por impregnación incipiente.

Se puede observar de la **Figura 5.47**, existe una gran diferencia entre los perfiles obtenidos con un catalizador comercial sin Pt, y el catalizador con 1.0 % p/p Pt. Además de que dichos perfiles se mantienen constantes durante el tiempo debido a que la velocidad de producción de H₂ es constante. Esto es una evidencia de la influencia positiva que ejerce el platino en la

producción de hidrógeno y en la eficiencia del reactor Photo-CREC Water II Modificado, durante la realización de los experimentos. Además, el valor constante mantenido durante todo el tiempo indica que las características de este reactor permiten una correcta utilización de los fotones, lo que lo hace un candidato viable para ser escalado a un equipo de mayor tamaño.

En la **Figura 5.48**, se muestran las eficiencias cuánticas con los materiales obtenidos por impregnación húmeda con los diferentes porcentajes de Pt.

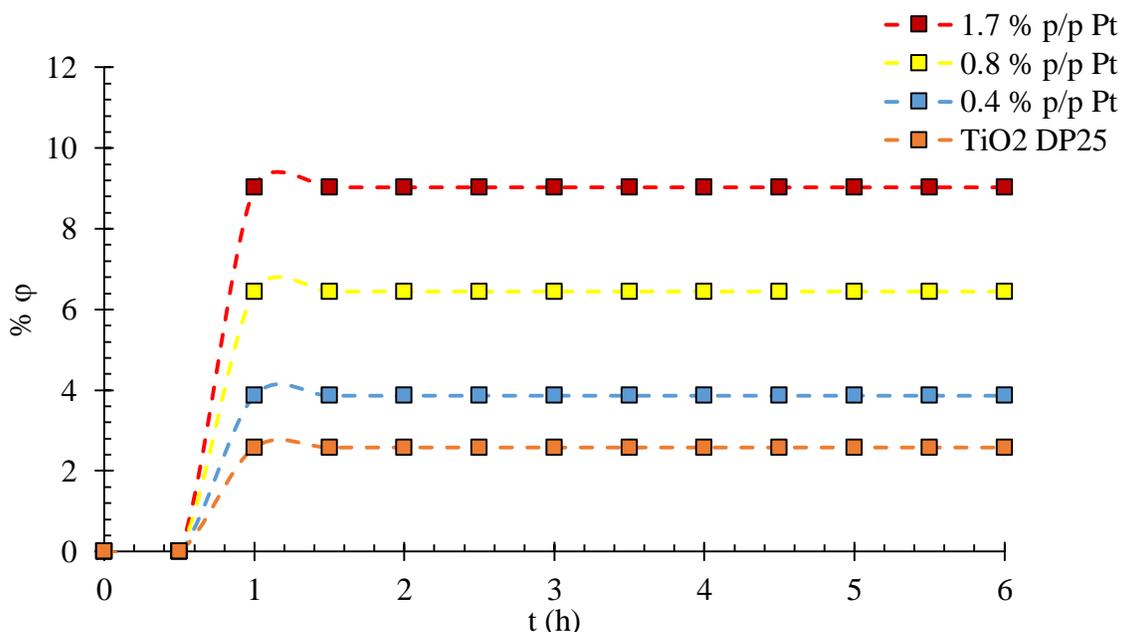


Figura 5.48 Eficiencias cuánticas globales con catalizadores TiO_2 DP25, catalizador TiO_2 preparado con 0.4, 0.8 y 1.7 % p/p Pt por impregnación húmeda.

De la **Figura 5.48**, se puede observar como el porcentaje del platino afecta la eficiencia cuántica, ya que para este catalizador el platino tiene la función de almacén de electrones, dando más tiempo a que se produzcan más H_2 . Además todos los perfiles muestran un comportamiento constante. Además, comparando los métodos de impregnación húmeda (0.8 % p/p Pt) e incipiente (1.0 % p/p Pt) se puede afirmar que el comportamiento es semejante dado que estos tipos de materiales tienen características físicas similares.

La **Figura 5.49**, presenta las eficiencias cuánticas con los materiales obtenidos por sol-gel con los diferentes porcentajes de Pt.

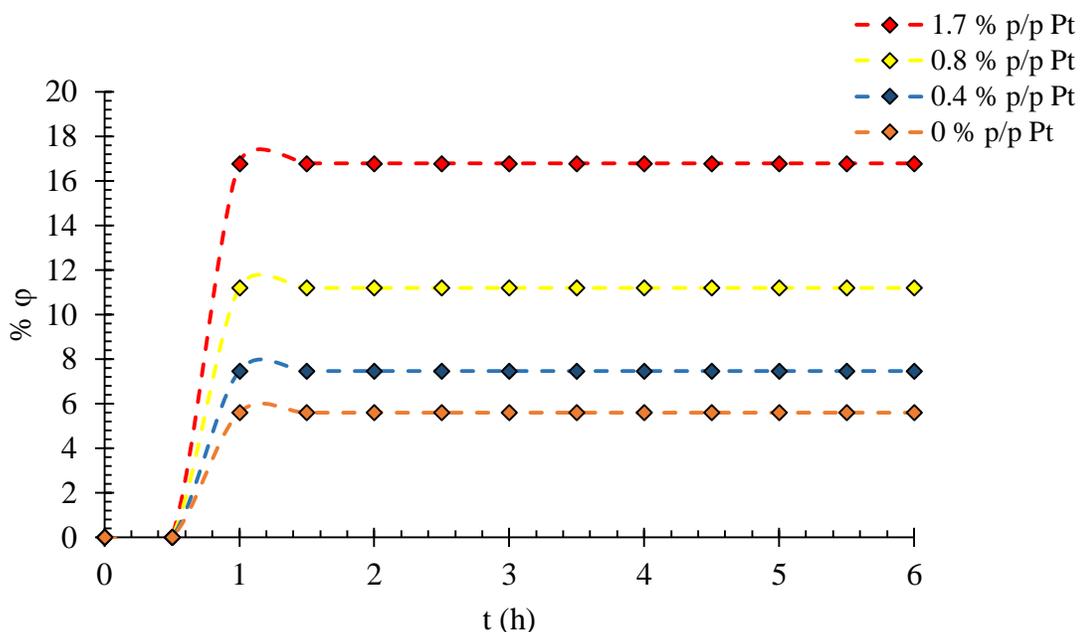


Figura 5.49 Eficiencias cuánticas globales con catalizadores TiO_2 DP25, catalizador TiO_2 preparado con 0.4, 0.8 y 1.7 % p/p Pt por sol-gel.

Los perfiles de las eficiencias cuánticas tienen el mismo comportamiento que el obtenido con los catalizadores por impregnación húmeda, notándose el efecto gradual que tiene el aumento del porcentaje de Pt en el catalizador.

Si se compara la eficiencia cuántica global obtenida por el catalizador preparado por impregnación incipiente 1.0 % p/p Pt con el catalizador por sol-gel 0.8 % p/p Pt, se puede notar que el material preparado por sol gel tiene un mejor desempeño, lo cual es una gran ventaja al tener menor porcentaje de Pt.

Otra comparación se puede realizar entre el material por sol-gel con el porcentaje de 1.7 % p/p Pt reportando la mayor eficiencia cuántica global (16 %) en comparación con el catalizador con el mismo porcentaje en platino pero obtenido por impregnación húmeda (9.0 %), notándose aquí una diferencia significativa en cuanto al desempeño de este tipo de

metodologías de síntesis y preparación de catalizadores a base de TiO₂. Finalmente en la Tabla 8, se muestra la velocidad de reacción experimental de la producción de hidrógeno, y las eficiencias cuánticas del reactor para el hidrógeno y la eficiencia global, empleando los diferentes fotocatalizadores.

Tabla 8 Velocidades de reacción experimentales para la producción de hidrógeno y eficiencias cuánticas para los diferentes catalizadores preparados.

Metodología de preparación	% de Pt	Velocidad de reacción ($\mu\text{mol h}^{-1}\text{gcat}^{-1}$)	Eficiencias cuánticas (%)	
			Hidrógeno	Global
DP25	0	87.27	1.25	2.5
Impregnación incipiente	1	325.81	3.9	7.8
Impregnación húmeda	0.4	186.18	1.93	3.86
	0.8	279.27	3.22	6.44
	1.7	418.90	4.51	9.02
Sol-gel	0	174.54	2.795	5.59
	0.4	221.09	3.715	7.43
	0.8	337.45	5.59	11.18
	1.7	465.45	8.385	16.77

Por lo tanto las características del catalizador preparado sol-gel como la gran área superficial (125 m²/g vs 52 m²/g para el catalizador por impregnación húmeda), la presencia de una sola fase cristalina (anatasa), un diámetro de poro relativamente mayor en comparación con los otros catalizadores (6 nm a 3 nm) y la disminución de la brecha de energía prohibida (2.7 eV vs 3.2 eV) por el efecto del platino en la estructura cristalina, dan lugar a que este tipo de catalizadores presentan una mejor producción de H₂ y en un mejor desempeño durante la absorción de los fotones (eficiencia cuántica).

CAPÍTULO 6

Conclusiones

El método fotocatalítico para la producción de hidrógeno presenta una gran promesa, ya que no causa contaminación y es sostenible. El objetivo final es usar la luz solar y agua, como fuente de energía y materia prima respectivamente. El principal problema es sintetizar un catalizador adecuado que pueda ser activado con luz solar.

A partir de los resultados de las caracterizaciones de los Fotocatalizadores se puede concluir que:

1. Las isothermas de adsorción-desorción indicaron, que los materiales preparados por impregnación presentaron poros muy angostos y partículas esféricas uniformes (tipo V). Mientras que los catalizadores por sol-gel tuvieron una mayor cantidad de poros y por lo tanto una mayor posibilidad de caminos de adsorción-desorción. Entonces los materiales por sol-gel tienen una mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo las reacciones a diferencia de los catalizadores por impregnación.
2. La metodología sol-gel permitió obtener un material semiconductor con un área superficial ($125 \text{ m}^2/\text{g}$) la cuál es mayor que aquella de los materiales preparados por impregnación húmeda e incipiente ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) y entonces el material sol-gel con una mayor área tendrá mayor posibilidad de favorecer la reacción química.
3. Los materiales preparados por sol-gel reportaron una menor brecha de energía prohibida (2.7 eV) que los preparados por las impregnaciones húmeda e incipiente (3.2 eV). Lo anterior se atribuye a que en los métodos de impregnación el Pt sólo modifica la superficie de las partículas de TiO_2 y actúa como almacén de electrones evitando la recombinación de cargas. Sin embargo el Pt en los materiales por sol-gel introduce niveles energéticos en la brecha de energía prohibida y esto tiene una mayor influencia en la disminución de la brecha de energía.
4. Los catalizadores preparados por impregnación húmeda no son activados por la luz solar, debido al valor de brecha de energía prohibida (3.2 eV, 387 \AA) mientras que los catalizadores por sol-gel, con cargas superiores a 0.4 % p/p de Pt si son activados con

luz solar por sus valores de brecha de energía prohibida (2.7 eV, 457 λ), y esto es una promesa muy importante de que la producción de hidrógeno se puede conseguir usando luz solar y un catalizador adecuado.

5. La metodología sol-gel permite obtener catalizadores con solo una fase cristalográfica, la cual es la fase anatasa más fotoactiva. Y la presencia del Pt si modifica los difractogramas por rayos X, presentando cristales más pequeños de anatasa con una estructura más porosa que explica la mayor área para estos materiales, permitiendo obtener la mejor producción de hidrógeno (0.40 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$), con respecto a la obtenida con los catalizadores por impregnación húmeda (0.36 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$).
6. Con las diferentes metodologías de preparación de catalizadores siempre se obtuvieron los mismos compuestos intermediarios detectados en la fase gas (metano, etano, acetaldehído, formaldehído, dióxido de carbono). Únicamente cambiaron las cantidades producidas de los compuestos en cada caso, lo que indica que en todos los casos el esquema de reacción es el mismo.
7. El tipo gas presente en el tanque afecta en la regeneración del etanol, debido a que cuando el Ar está presente el CO_2 se produce y reacciona con los radicales hidrógenos para producir etanol nuevamente. Sin embargo, debido a las pequeñas cantidades el incremento de etanol es insignificante y su perfil manifiesta un leve descenso. Cuando el CO_2 está presente como atmósfera reacciona adicionalmente al producido para regenerar al etanol y esto produce un perfil del etanol constante durante todo el experimento.
8. Se confirmó la presencia de peróxido de hidrógeno en la fase líquida durante los experimentos y además se advirtió que los balances H^\bullet y OH^\bullet no se cumplían debido a los pocos intermediarios detectados. Esto indica necesariamente la reacción entre los radicales libre OH^\bullet para producir peróxido de hidrógeno. Con la propuesta de esta nueva reacción química se mejora el esquema de reacciones ya propuesto.

9. La metodología sol-gel permitió obtener los mejores catalizadores para llevar a cabo la producción de hidrógeno con un valor de eficiencia cuántica global de 16 % contra el valor de 8% reportado en la literatura.
10. En esta tesis se sintetizaron y probaron tres tipos de catalizadores, que permitieron mejorar la eficiencia cuántica del reactor. Se propusieron además las reacciones de foto reducción de CO_2 para regenerar al etanol, y la combinación de OH^\bullet para producir peróxido de hidrógeno. Todo esto se considera una aportación importante en el estudio de la producción de hidrógeno por la disociación de agua usando fotocatalisis heterogénea.

Trabajo a futuro

1. 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.
2. Desarrollar fotocatalizadores modificados con otro tipo de metal al Pt, y con otra metodología para producir TiO_2 mesoporoso ya que en la literatura los reporta como materiales con gran potencialidad.
3. Estudiar el efecto otros compuestos como agentes de sacrificio, tales como ácido acético, glicerol, acetaldehído etc., con las diferentes atmosferas Ar y CO_2 .

REFERENCIAS

- [1] Nowotny J, Sheppard LR. Solar-hydrogen. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:2607–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.003.
- [2] Gupta RB. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. CRC Press; 2008.
- [3] 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.
- [4] Hou T, Zhang S, Chen Y, Wang D, Cai W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;44:132–48. doi:10.1016/j.rser.2014.12.023.
- [5] Alfano OM, Bahnemann D, Cassano AE, Dillert R, Goslich R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal Today* 2000;58:199–230. doi:10.1016/S0920-5861(00)00252-2.
- [6] Liao C-H, Huang C-W, Wu JCS. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts* 2012;2:490–516. doi:10.3390/catal2040490.
- [7] Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, Kudo A. Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn₂(1-x)S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures. *J Am Chem Soc* 2004;126:13406–13. doi:10.1021/ja048296m.
- [8] Hydrogen Production and Storage - hydrogen.pdf n.d.
- [9] Roca-Ayats M, Herreros E, García G, Peña MA, Martínez-Huerta MV. Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride. *Appl Catal B Environ* 2016;183:53–60. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.009.
- [10] Xiao M, Miao Y, Tian Y, Yan Y. Synthesizing Nanoparticles of Co-P-Se compounds as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta* 2015;165:206–10. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.023.
- [11] Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen—a review. *Sol Energy* 2005;78:603–15. doi:10.1016/j.solener.2003.12.012.
- [12] Rosen MA. Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review. *Energy* 2010;35:1068–76. doi:10.1016/j.energy.2009.06.018.
- [13] Li J, E Y, Lian L, Ma W. Visible light induced dye-sensitized photocatalytic hydrogen production over platinumized TiO₂ derived from decomposition of platinum complex precursor. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:10746–53. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.121.
- [14] Nada AA, Barakat MH, Hamed HA, Mohamed NR, Veziroglu TN. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified photocatalysts. *Int J Hydrog Energy* 2005;30:687–91. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.06.007.
- [15] Bolton JR. Solar photoproduction of hydrogen: A review. *Sol Energy* 1996;57:37–50. doi:10.1016/0038-092X(96)00032-1.
- [16] Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem Rev* 2010;110:6503–70. doi:10.1021/cr1001645.
- [17] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int J Hydrog Energy* n.d. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.035.
- [18] Gomathisankar P, Yamamoto D, Katsumata H, Suzuki T, Kaneco S. Photocatalytic hydrogen production with aid of simultaneous metal deposition using titanium dioxide

- from aqueous glucose solution. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:5517–24. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.014.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Cieřła 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.
- [22] Herrmann J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* 1999;53:115–29. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [23] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG. Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light. *Adv. Chem. Eng.*, vol. 36, Elsevier; 2009, p. 111–43.
- [24] Kudo A, Kato H, Tsuji I. Strategies for the Development of Visible-light-driven Photocatalysts for Water Splitting. *Chem Lett* 2004;33:1534–9. doi:10.1246/cl.2004.1534.
- [25] Maicu M, Hidalgo MC, Colón G, Navío JA. Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *J Photochem Photobiol Chem* 2011;217:275–83. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.10.020.
- [26] Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Adv Mater* 2012;24:229–51. doi:10.1002/adma.201102752.
- [27] Nozik AJ. Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO₂ crystals. *Nature* 1975;257:383–6. doi:10.1038/257383a0.
- [28] Matsuoka M, Kitano M, Takeuchi M, Tsujimaru K, Anpo M, Thomas JM. Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal Today* 2007;122:51–61. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.042.
- [29] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972;238:37–8. doi:10.1038/238037a0.
- [30] Serrano B, de Lasa H. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants. Kinetic Modeling and Energy Efficiency. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:4705–11. doi:10.1021/ie970104r.
- [31] De Lasa HI, Serrano B, Salaices M. Photocatalytic reaction engineering. New York: Springer; 2005.
- [32] De Lasa HI, Serrano B, Salaices M. Photocatalytic reaction engineering. New York: Springer; 2005.
- [33] Salaices M, Serrano B, de Lasa HI. Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. *Chem Eng Sci* 2004;59:3–15. doi:10.1016/j.ces.2003.07.015.
- [34] Serrano B, de Lasa H. Photocatalytic degradation of water organic pollutants: pollutant reactivity and kinetic modeling. *Chem Eng Sci* 1999;54:3063–9. doi:10.1016/S0009-2509(98)00478-3.

- [35] Valadés-Pelayo PJ, Guayaquil Sosa F, Serrano B, de Lasa H. Photocatalytic reactor under different external irradiance conditions: Validation of a fully predictive radiation absorption model. *Chem Eng Sci* 2015;126:42–54. doi:10.1016/j.ces.2014.12.003.
- [36] Valadés-Pelayo PJ, Moreira del Rio J, Solano-Flores P, Serrano B, de Lasa H. Establishing photon absorption fields in a Photo-CREC Water II Reactor using a CREC-spectroradiometric probe. *Chem Eng Sci* 2014;116:406–17. doi:10.1016/j.ces.2014.04.041.
- [37] 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.
- [38] Eisenberg R. CHEMISTRY: Rethinking Water Splitting. *Science* 2009;324:44–5. doi:10.1126/science.1172247.
- [39] 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.
- [40] Khan SUM. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science* 2002;297:2243–5. doi:10.1126/science.1075035.
- [41] Kawai T, Sakata T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature* 1980;286:474–6. doi:10.1038/286474a0.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] Ashokkumar M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *Int J Hydrog Energy* 1998;23:427–38. doi:10.1016/S0360-3199(97)00103-1.

- [51] Alireza Khataee, G Ali Mansoori. NANOSTRUCTURED TITANIUM DIOXIDE MATERIALS Properties, Preparation and Applications. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2012.
- [52] Maruthamuthu P, Ashokkumar M. Hydrogen generation using Cu(II)/WO₃ and oxalic acid by visible light. *Int J Hydrog Energy* 1988;13:677–80. doi:10.1016/0360-3199(88)90077-8.
- [53] Rossetti I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *Int Sch Res Not* 2012;2012:e964936. doi:10.5402/2012/964936.
- [54] Ni M, Leung MKH, Leung DYK, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:401–25. doi:10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [55] Photocatalytic Water Splitting using a Modified Pt-TiO₂. Kinetic Modeling and Hydrogen Production Efficiency - viewcontent.cgi n.d.
- [56] Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production - zotero://attachment/54/ n.d.
- [57] Panagiotopoulou P, Karamerou EE, Kondarides DI. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. *Catal Today* 2013;209:91–8. doi:10.1016/j.cattod.2012.09.029.
- [58] 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.
- [59] Bahruji H, Bowker M, Brookes C, Davies PR, Wawata I. The adsorption and reaction of alcohols on TiO₂ and Pd/TiO₂ catalysts. *Appl Catal Gen* 2013;454:66–73. doi:10.1016/j.apcata.2013.01.005.
- [60] Zheng X-J, Wei L-F, Zhang Z-H, Jiang Q-J, Wei Y-J, Xie B, et al. Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:9033–41. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.019.
- [61] Gurunathan K, Maruthamuthu P, Sastri MVC. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/SnO₂ AND Pt/SnO₂/RuO₂ in aqueous methyl viologen solution. *Int J Hydrog Energy* 1997;22:57–62. doi:10.1016/S0360-3199(96)00075-4.
- [62] Keller V, Garin F. Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase. *Catal Commun* 2003;4:377–83. doi:10.1016/S1566-7367(03)00089-X.
- [63] Che D, Zhu X, Wang H, Duan Y, Zhang Q, Li Y. Aqueous synthesis of high bright and tunable near-infrared AgInSe₂-ZnSe quantum dots for bioimaging. *J Colloid Interface Sci* 2016;463:1–7. doi:10.1016/j.jcis.2015.10.039.
- [64] Fan X, Zhang L, Wang M, Huang W, Zhou Y, Li M, et al. Constructing carbon-nitride-based copolymers via Schiff base chemistry for visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *Appl Catal B Environ* 2016;182:68–73. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.006.
- [65] Sahu M, Suttiponparnit K, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P. Characterization of doped TiO₂ nanoparticle dispersions. *Chem Eng Sci* 2011;66:3482–90. doi:10.1016/j.ces.2011.04.003.
- [66] Ni M, Leung MKH, Leung DYK, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:401–25. doi:10.1016/j.rser.2005.01.009.

- [67] Sasaki Y, Iwase A, Kato H, Kudo A. The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe³⁺/Fe²⁺ electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation. *J Catal* 2008;259:133–7. doi:10.1016/j.jcat.2008.07.017.
- [68] Serrano B, Ortíz A, Moreira J, de Lasa HI. Energy Efficiency in Photocatalytic Reactors for the Full Span of Reaction Times. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:9864–76. doi:10.1021/ie900353n.
- [69] Haul R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte Bunsenges Für Phys Chem* 1982;86:957–957. doi:10.1002/bbpc.19820861019.
- [70] 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.
- [71] American Mineralogist Crystal Structure Database n.d. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (accessed November 20, 2015).
- [72] Ismail AA, Bahnemann DW. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014;128:85–101. doi:10.1016/j.solmat.2014.04.037.
- [73] Shiraishi F, Nakasako T, Hua Z. Formation of Hydrogen Peroxide in Photocatalytic Reactions. *J Phys Chem A* 2003;107:11072–81. doi:10.1021/jp036237+.
- [74] Daskalaki VM, Panagiotopoulou P, Kondarides DI. Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. *Chem Eng J* 2011;170:433–9. doi:10.1016/j.cej.2010.11.093.
- [75] Indrakanti VP, Kubicki JD, Schobert HH. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy Environ Sci* 2009;2:745–58. doi:10.1039/B822176F.
- [76] Ola O, Maroto-Valer MM. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2015;24:16–42. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [77] Ola O, Maroto-Valer MM. Transition metal oxide based TiO₂ nanoparticles for visible light induced CO₂ photoreduction. *Appl Catal Gen* 2015;502:114–21. doi:10.1016/j.apcata.2015.06.007.
- [78] Dai W, Xu H, Yu J, Hu X, Luo X, Tu X, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol and ethanol over conducting polymers modified Bi₂WO₆ microspheres under visible light. *Appl Surf Sci* 2015;356:173–80. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.059.
- [79] Vapor Pressure of Carbon dioxide from Dortmund Data Bank n.d. http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C1050.php (accessed December 10, 2015).

APÉNDICES

Apéndice A. Detección de Hidrógeno en Shimadzu GC 2010

Empleando un equipo de cromatografía de gases Shimadzu 2010 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, conectados en serie. Se realizó la separación de los gases con una columna Grace Hayesep D 100/120 mallas, de dimensiones de 9.1 m x 2 mm x 2 μ m.

El método que se empleó para separar el hidrógeno, del nitrógeno y oxígeno empleando como gas de acarreo argón es el siguiente:

Puerto de inyección (Programa de temperatura)

Temperatura: 200 °C

Modo de inyección: Directo

Gas acarreador: Argón

Control de Flujo

Flujo mL/min	Tiempo (min)
8	7.8
31	6.01
Tiempo total (min)	14

Columna empacada (programa de temperatura)

Temperatura: 30 °C

Tiempo de equilibrio: 0.2 min

Gas acarreador: Argón

Flujo mL/min	Tiempo (min)
30	7.8
210	5.49
Tiempo total (min)	14

Detector de conductividad térmica (TCD)

Temperatura: 200 °C

Velocidad de muestra: 40

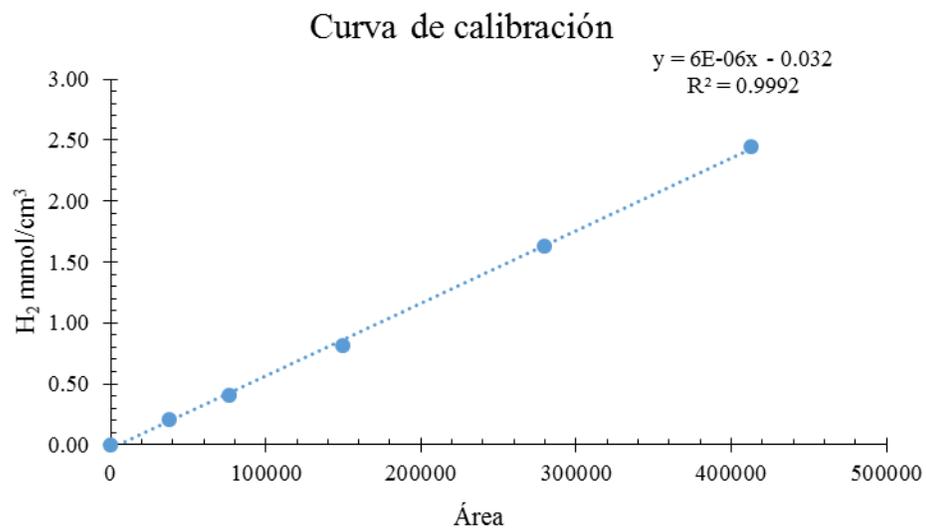
Corriente: 15 mA

Polaridad: Negativa

Gas de compensación: Argón

Flujo de gas de compensación: 6 mL/min

Las muestras de gas fueron tomadas de una mezcla estándar 10 % H₂ y 90 % Ar, a diferentes volúmenes conocidos.



Apéndice B. Detección de intermediarios gaseosos en Shimadzu GC 2014

Empleando el equipo de cromatografía de gases Shimadzu GC 2014, se identificó los intermediarios CO₂, CH₄, C₂H₆, CH₂O, C₂H₄O y al C₂H₅OH. . El cromatógrafo está equipado con detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización por flama, conectados en serie. Se realizó la separación de los gases con una columna empacada Altech porapak Q 80/100 mallas, de dimensiones de 1.83 m x 3.75 mm x 21. 59 nm.

En este equipo el gas de acarreo que se empleo fue He. Y el método usado en el GC es el siguiente:

Puerto de inyección (Programa de temperatura)

Temperatura: 200 °C
Modo de inyección: Directo
Gas acarreador: Helio
Flujo total 10 mL/min

Columna empacada (programa de temperatura)

Tiempo de equilibrio: 0.2 min

Gas acarreador: Helio

Rampa	Temperatura	Tiempo de espera (min)
1	75 °C	0.5
2	150 °C	0
3	185 °C	6.39
	Tiempo total	10 min

Detector de conductividad térmica (TCD)

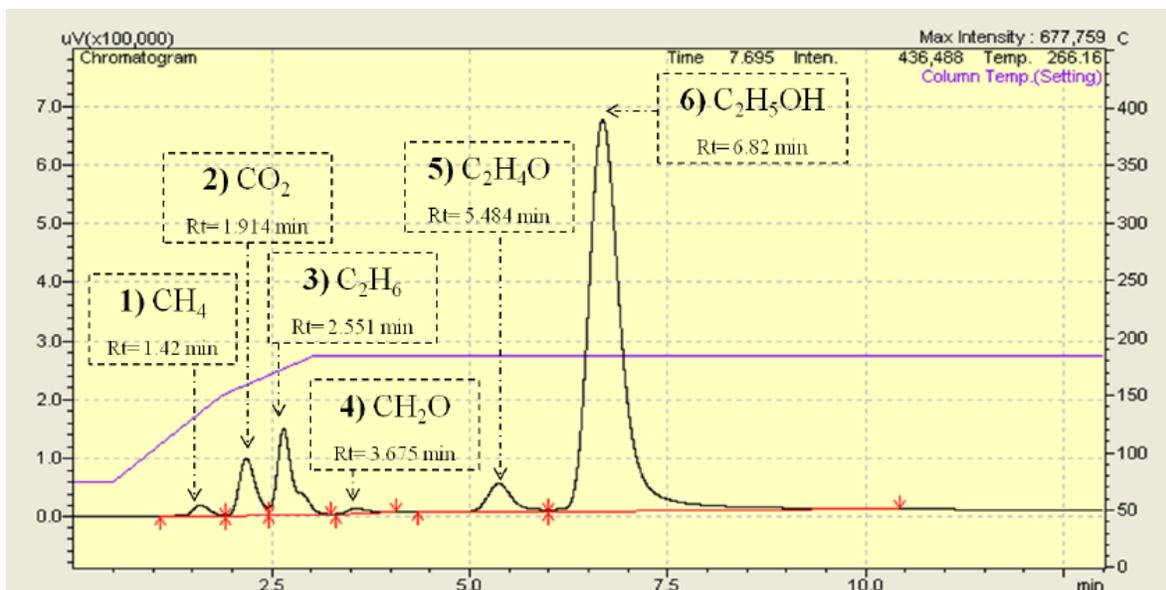
Temperatura: 125 °C Corriente: 70 mA Gas de compensación: Helio
Velocidad de muestra: 40 ms Polaridad: Positiva

Detector de ionización por flama (FID)

Temperatura: 125 °C Corriente: 70 mA Gas de compensación: Helio
Velocidad de muestra: 40 ms

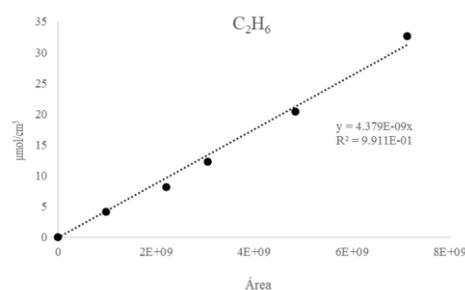
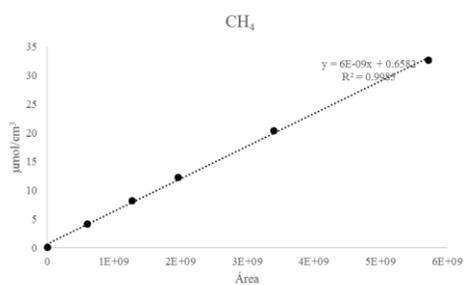
Methanizer

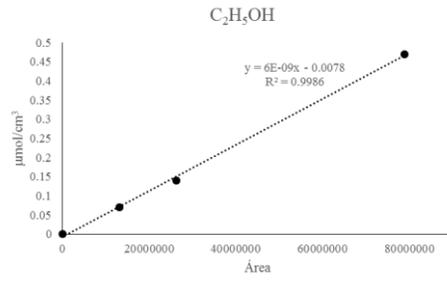
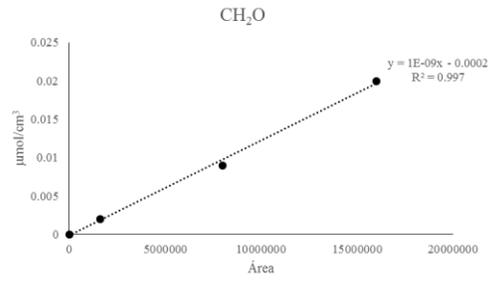
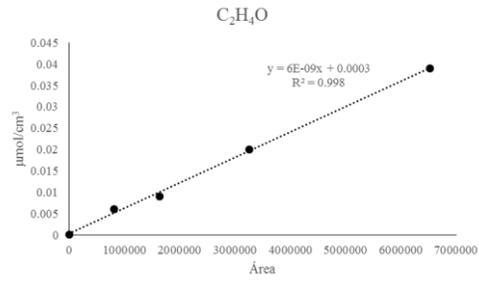
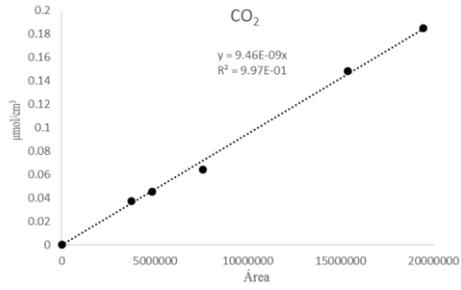
Temperatura: 380 °C



Tiempos de retención correspondientes a las diferentes especies dentro del reactor.

Las concentraciones de estas especies fueron detectadas 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) C₂H₆ grado UHP 17 4) CH₂O reactivo líquido (36.5 % Aldrich), 5) C₂H₄O (99 % Sigma-Aldrich) y 6) C₂H₅OH grado USP. A continuación se muestran las curvas de calibración.





Apéndice C. Detección de Etanol por medio de HPLC

Empleando un HPLC UFLC Shimadzu con una columna Supelcogel C-610H de 30 cm x 7.8 mm ID fue posible cuantificar la cantidad de etanol en la parte líquida del reactor, utilizando un detector RID-10, con las siguientes condiciones:

Columna: Supelcogel C-610H de 30 cm x 7.8 mm ID

Fase móvil: 0.1 % H₃PO₄ (grado HPLC)

Temperatura de la columna: 30 °C

Velocidad de Flujo: 0.7 mL/min

Volumen de muestra: 10 µL

Para realizar la curva de calibración del etanol se empleó etanol anhidro grado USP

