



Universidad Autónoma Metropolitana: Unidad Azcapotzalco

Modelado Cinético de la producción de hidrógeno vía
fotocatalizadores de platino sobre óxido de titanio-sílice
mesoporosa en presencia de agentes de sacrificio orgánicos

Maestría en Ingeniería de Procesos

PRESENTA:

IQ. José Fernando Durán Pérez

DIRECTORES:

Dr. José Antonio Colín Luna

Dr. Julio César García Martínez



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00044

México, D.F. 2163806917

Modelado Cinético de la producción de hidrógeno vía fotocatalizadores de platino sobre óxido de titanio-sílice mesoporosa en presencia de agentes de sacrificio orgánico

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 18 del mes de enero del año 2019 en la Unidad Ascatotzalco de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ
DR. ISAIAS HERNANDEZ PEREZ
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA



JOSE FERNANDO DURAN PEREZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN INGENIERIA DE PROCESOS

DE: JOSE FERNANDO DURAN PEREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISION DE CBI

DRA. MARIA DE LOURDES DELGADO NUÑEZ

PRESIDENTE

DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ

VOCAL

DR. ISAIAS HERNANDEZ PEREZ

SECRETARIO

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

Contenido

Contenido	i
Índice de figuras	iii
Índice de tablas	v
Resumen	vii
Nomenclatura	ix
1. Introducción y antecedentes	2
1.1 Fuentes de energía alterna	3
1.2 El hidrógeno como fuente de energía alterna	4
1.3 Métodos para la obtención de H ₂	5
1.4 Fotocatálisis como proceso emergente	7
1.5 Fotocatálisis heterogénea para la obtención de H ₂	9
1.5.1 Rendimiento cuántico	10
1.5.2 Efecto del pH en la reacción de disociación del agua	11
1.5.3 Efectos del agente de sacrificio	12
1.5.4 Efectos del tipo de metal	13
1.6 Modelos cinéticos para fotocatálisis heterogénea	14
1.6.1 Modelos de decaimiento y de pseudo-orden en fotocatálisis	14
1.6.2 Cinética en fotocatálisis	15
1.6.3 Modelos basados en adsorción competitiva	15
1.6.4 Modelado con redes neuronales	18
1.7 Estimación de parámetros para modelos cinéticos	19
2. Planteamiento del problema	24
2.1 Justificación	24
2.2 Hipótesis	26
2.3 Objetivo general	26
2.4 Objetivos específicos	26
3. Procedimiento experimental y teórico	28
3.1 Síntesis del catalizador Pt/TiO ₂ -SBA-15	28
3.2 Caracterización del material fotocatalítico	29
3.2.1 Análisis del material fotocatalítico por Espectroscopia de Reflectancia Difusa	29
3.2.2 Análisis del material fotocatalítico por Difracción de Rayos X	31
3.3 Evaluación fotocatalítica	32
3.4 Modelado cinético	34
3.4.1 Planteamiento de un modelo cinético	34
3.4.2 Estimación de parámetros cinéticos	37
4. Análisis y discusión de resultados	40
4.1 Estimación de parámetro: usando datos de la literatura	40
4.2 Evaluación fotocatalítica	51
4.3 Esquema de reacción y propuestas de modelo cinético	61
4.3.1 Esquema de reacción (a)	64
4.3.2 Esquema de reacción (b)	71
4.3.3 Esquema de reacción (c)	76
4.4 Caracterización de catalizador	84
4.4.1 Espectrometría de reflectancia difusa	84

4.4.2 Difracción de rayos X.....	88
5. Conclusiones y perspectivas _____	93
Referencias _____	96
Apéndices _____	101
A. Algoritmo de Levenberg-Marquardt en Fortran 90 _____	101
B. Métodos cromatográficos _____	112
B.2. Análisis de muestras gaseosas _____	112
B.3. Análisis de muestras líquidas _____	113

Índice de figuras

Figura 1.1 Procesos para la producción de H ₂ de acuerdo con la materia prima usada (Nikolaidis y Pollikkas, 2017)	5
Figura 1.2 Absorción de radiación y formación del par electrón-hueco de acuerdo con Escobedo et al. (2016).	9
Figura 1.3 Interacción de la molécula de un compuesto orgánico y agua con la radiación absorbida.	10
Figura 1.4 Algoritmo del método de Levenberg-Marquardt para la estimación de parámetros.	21
Figura 3.1 Procedimiento para la síntesis de SBA-15 de acuerdo con Medina Mendoza (2010) y García Martínez et al. (2017).	28
Figura 3.2 Procedimiento para la síntesis del injerto TiO ₂ en SBA-15 con una relación Ti/Si = 0.1 de acuerdo con Medina Mendoza (2010) y Colín Luna et al. (2013).	29
Figura 3.3 Procedimiento para la impregnación de Pt en óxidos mixtos mesoporosos para 1% peso de Pt de acuerdo con Medina Mendoza (2010) y Colín Luna et al. (2013).	29
Figura 3.4 Tipos de transición electrónica presentes en un semiconductor. a) transición directa prohibida, b) directa permitida y c) indirecta, de acuerdo con López et al. (2012) y Numai (2015).	31
Figura 3.5 Sistema de reacción para evaluaciones fotocatalíticas del laboratorio de Análisis de Procesos, UAM-Azc.	33
Figura 3.6 Funcionamiento del programa modular para estimación de parámetros basado en el método de Levenberg-Marquardt.	38
Figura 4.1 Porcentual de residuales de carbono y masa para los datos de presentados en Panagiotopoulou et al. (2013).	42
Figura 4.2 Reacciones presentes en la PCD de una molécula orgánica basadas en la interacción con radicales de la PWS a) Deshidrogenación, b) Deshidratación, c) Rompimiento de enlace C-C.	43
Figura 4.3 Esquema de reacción para la PCD de glicerol planteado con las observaciones de Panagiotopoulou et al. (2013).	43
Figura 4.4 Esquema de reacción para la PWS, considerando el uso de radicales hidrógeno en la PCD.	44
Figura 4.5 Formación de agua en fase fluida por la PCD de algún compuesto orgánico con grupos hidroxilo.	44
Figura 4.6 Simulación del modelo cinético de las ecuaciones 4.13 a 4.20 usando los parámetros de la Tabla 4.4.	49
Figura 4.7 PCD de glicerol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15 seguida por espectrofotometría UV-visible.	52
Figura 4.8 PCD de glicerol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15 seguida por espectrofotometría UV en el punto de absorbancia máxima ($\lambda_{max.} = 197$ nm).	53
Figura 4.9 Espectro UV-vis de muestras líquidas de reacción a diferentes flujos de bomba.	53
Figura 4.10 Cantidad de H ₂ y CO ₂ producido en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO ₂ -SBA-15 y TiO ₂ -SBA-15 usando glicerol como agente de sacrificio al 5% vol.	55
Figura 4.11 Cantidad de H ₂ y CO ₂ producido en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO ₂ -SBA-15 usando glicerol, propilenglicol y etanol como agente de sacrificio al 5% vol.	55
Figura 4.12 Cantidad de H ₂ y CO ₂ producido en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO ₂ -SBA-15 y Pt/TiO ₂ usando etanol como agente de sacrificio al 5% volumen.	56
Figura 4.13 Cantidad de agente de sacrificio degradado en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO ₂ -SBA-15 usando glicerol, propilenglicol y etanol al 5% volumen.	57
Figura 4.14 Seguimiento de los intermediarios formados en la PCD de glicerol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15.	58

Figura 4.15 Seguimiento de los intermediarios formados en la PCD de propilenglicol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15. _____	59
Figura 4.16 Seguimiento de los intermediarios formados en la PCD de etanol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15. _____	60
Figura 4.17 Residuales de carbono observados en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO ₂ -SBA-15 usando glicerol como agente de sacrificio. _____	61
Figura 4.18 Rutas de reacción presentes en la PCD de glicerol usando fotocatalizadores basados en TiO ₂ . _____	62
Figura 4.19 Esquema de reacción propuesto para la PCD de glicerol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15, usando las observaciones de la Figura 4.18. _____	65
Figura 4.20 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (a) con parámetros de la Tabla 4.7; a) evolución de glicerol, H ₂ y CO ₂ , b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol. _____	68
Figura 4.21 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (a) con parámetros de la Tabla 4.9; a) Evolución de glicerol, H ₂ y CO ₂ , b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol. _____	70
Figura 4.22 Esquema de reacción propuesto para la PCD de glicerol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15, usando las observaciones de la Figura 4.18 y considerando la formación de ácido acético por la ruta de descomposición de dihidroxiacetona. _____	71
Figura 4.23 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (b) con parámetros de la Tabla 4.11; a) Evolución de glicerol, H ₂ y CO ₂ , b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol. _____	74
Figura 4.24 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (b) con parámetros de la Tabla 4.13; a) Evolución de glicerol, H ₂ y CO ₂ , b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol. _____	76
Figura 4.25 Esquema de reacción propuesto para la PCD de glicerol usando Pt/TiO ₂ -SBA-15, usando las observaciones de la Figura 4.18 y considerando la formación de acetol y ácido acético por la ruta de descomposición de dihidroxiacetona. _____	77
Figura 4.26 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (c) con parámetros de la Tabla 4.17; a) Evolución de glicerol, H ₂ y CO ₂ , b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol. _____	79
Figura 4.27 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (c) con parámetros de la Tabla 4.19; a) Evolución de glicerol, H ₂ y CO ₂ , b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol. _____	82
Figura 4.28 Resultados del análisis de DRS y estimación de la energía de brecha para las muestras A, B y C de la Tabla 4.6. _____	87
Figura 4.29 Patrón de DRX a bajo ángulo del material de Pt/TiO ₂ -SBA-15. _____	88
Figura 4.30 Patrón de DRX a bajo ángulo del material de SBA-15 previo a injerto de TiO ₂ e impregnación de Pt. _____	89
Figura 4.31 Patrón DRX a amplio ángulo del material de Pt/TiO ₂ -SBA-15. _____	89
Figura B.1 Método cromatográfico empleado para la cuantificación de gases presentes en el sistema de reacción. _____	112
Figura B.2 Curvas de calibración de: a) H ₂ y b) CO ₂ _____	113
Figura B.3 Método cromatográfico empleado para la cuantificación de especies en fase líquida de la PCD de glicerol. _____	113
Figura B.4 Curvas de calibración de las especies en fase líquida. _____	114

Índice de tablas

Tabla 1.1 Fuentes de energía alterna: tipos usos y enfoque de desarrollo. Adaptado de Ion et al. (2007) y Martín (2016).	3
Tabla 1.2 Eficiencias y costos de tecnologías convencionales para la producción de H ₂ (Silveira, 2017).	7
Tabla 1.3 Rendimiento cuántico en función del pH y composición del catalizador (Escobedo et al., 2013).	11
Tabla 1.4 Brecha energética y velocidad de generación de H ₂ para fotocatalizadores basados en titanía soportados en mesoporosos de sílice reportado por Jiang et al (2015)	13
Tabla 1.5 Comparación de modelos cinéticos de decaimiento para A y B reactivos. Adaptado de Ibrahim (2014).	14
Tabla 1.6 Comparación de modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal para la oxidación de un componente orgánico con radicales hidroxilo. Adaptado de Brosillon et al. (2008).	16
Tabla 1.7 Mecanismo de reacción y modelo cinético para fotoreformado de glicerol basado en Langmuir-Hinshelwood propuesto por Clarizia et al. (2017) usando Cu/TiO ₂ .	17
Tabla 4.1 Datos experimentales obtenidos por Panagiotopoulou et al. (2013) para obtención de H ₂ por fotocatalisis heterogénea con Pt-TiO ₂ y glicerol como agente de sacrificio.	40
Tabla 4.2 Ciclos catalíticos y de reacción presentes en la PCD de glicerol acoplados a la PWS.	45
Tabla 4.3 Parámetros de adsorción reportados en la literatura para compuestos presentes en la PCD de glicerol.	47
Tabla 4.4 Resultados obtenidos de la estimación de parámetros usando el método de Levenberg-Marquardt.	48
Tabla 4.5 Matriz de correlación de los parámetros estimados para la PCD de glicerol acoplada a la PWS.	50
Tabla 4.6 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para la PCD de glicerol usando Pt-TiO ₂	50
Tabla 4.7 Ciclos catalíticos y de reacción presentes en la PCD de glicerol acoplados a la PWS usando Pt/TiO ₂ SBA-1515.	62
Tabla 4.8 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (a) considerando ponderación para H ₂ .	67
Tabla 4.9 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (a) considerando ponderación para H ₂ .	67
Tabla 4.10 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (a) considerando ponderación nula para H ₂ .	69
Tabla 4.11 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (a) considerando ponderación nula para H ₂ .	69
Tabla 4.12 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (b) considerando ponderación para H ₂ .	72
Tabla 4.13 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (b) considerando ponderación nula para H ₂ .	73
Tabla 4.14 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (b) considerando ponderación nula para H ₂ .	75
Tabla 4.15 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (b) considerando ponderación nula para H ₂ .	75
Tabla 4.16 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (c) considerando ponderación para H ₂ .	78

Tabla 4.17 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (c) considerando ponderación para H ₂ .	78
Tabla 4.18 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (c) considerando ponderación nula para H ₂ .	80
Tabla 4.19 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (c) considerando ponderación nula para H ₂ .	80
Tabla 4.20 Parámetros estimados para los esquemas de reacción (a), (b) y (c) en unidades comunes de parámetros de reacciones de cinéticas catalíticas.	83
Tabla 4.21 Muestras analizadas para determinación de propiedades texturales, estructurales y ópticas.	84
Tabla 4.22 Resultados de la ecuación de Scherrer por medio del procesamiento de datos en Matlab para TiO ₂ y Pt en el material resultante.	90

Resumen

En este trabajo se presenta el modelado cinético de la producción de H_2 debida a la hidrólisis fotocatalítica del agua (PWS, por sus siglas en inglés) empleando una molécula orgánica de sacrificio utilizando catalizadores basados en titanía (TiO_2) soportados en un material mesoporoso de sílice (SBA-15), y modificado con platino (Pt). El soporte SBA-15 fue sintetizado por medio del método sol-gel de autoensamblado, mientras que el TiO_2 fue incorporado por el método del injerto químico, a su vez la incorporación de Pt se realizó por el método de impregnación en estado sólido.

El material resultante se caracterizó por Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) de radiación UV-visible y Difracción de Rayos X (DRX), cuyos resultados brindaron información de la energía de brecha del material y de las propiedades texturales resultantes, así mismo el procesamiento de los datos se llevó a cabo con programas de Matlab.

Además, se realizaron las evaluaciones fotocatalíticas con los siguientes catalizadores: de Pt- TiO_2 , TiO_2 -SBA-15 y Pt/ TiO_2 -SBA-15 en un reactor de recirculación por lotes utilizando glicerol, propilenglicol y etanol como agentes de sacrificio, las muestras de reacción obtenidas fueron analizadas por cromatografía de gases. Los resultados del seguimiento de los componentes del sistema de reacción fueron analizados para plantear esquemas de reacción a partir del análisis de ciclos catalíticos y de reacción, los cuales permitieron la propuesta de los modelos cinéticos siguiendo el enfoque de adsorción competitiva.

Los modelos cinéticos fueron ajustados utilizando el programa modular de Fortran 90 programado en Visual Studio y utilizando un compilador de Intel Fortran, el programa utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt para la minimización de la suma de los residuales cuadrados de los datos predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente; asicomo, el ajuste de los modelos cinéticos planteados. Así mismo, el algoritmo de Levenberg-Marquardt fue acoplado al método de Runge-Kutta de cuarto orden para la integración del modelo diferencial.

Los parámetros cinéticos fueron analizados con el objetivo de interpretar los valores de los resultados obtenidos. Es preciso mencionar, que los modelos cinéticos siguen estrictamente una formulación matemática del enfoque de Eley-Rideal (ER), sin embargo, esto resulta de la simplificación del enfoque de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), esto se debe a que formalmente el mecanismo de LHHW considera la reacción de dos productos adsorbidos, sin embargo, la información cinética que se

puede obtener de reacciones fotocatalíticas requieren de consideraciones que sugerirían una expresión matemática con el enfoque de ER.

Los resultados obtenidos en este trabajo permitieron extender el conocimiento de la cinética química del uso de fotocatalizadores soportados en mesoporosos de sílice en la producción de H₂ en el sistema glicerol-agua, además de las características presentes en los materiales obtenidos siguiendo los métodos de síntesis usados en este trabajo. Por otro lado, se muestra la estimación de parámetros cinéticos y de adsorción de modelos multirespuesta que describen este tipo de sistemas de reacción.

Nomenclatura

% peso	Porcentaje en peso	k''_j	Constante cinética que agrupa K_i a volumen constante
α	Sitio activo de tipo alfa	l	Subíndice que se refiere a l-arreglos experimentales
β	Ancho de la línea de difracción	l	l -iteraciones en la estimación de parámetros para recalcu de ponderaciones.
ϕ	Rendimiento cuántico	LH	Langmuir-Hinshelwood
λ	Longitud de onda en el contexto de radiación	LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
λ	Parámetro de Marquardt en el contexto del método de LM	LM	Levenberg-Marquardt
ν	Matriz de coeficientes estequiométrico	LVRPA	Tasa volumétrica de absorción de fotones
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico de i-compuesto en j-reacción	m	Número de datos experimentales
σ_i	Varianza de la variable i	m'	Número de datos experimentales totales
$\theta_{\alpha l}$	Fracción de sitios alfa vacantes	M-ol	Metanol
AA	Ácido acético	MVK	Mars-Van-Krevelen
A-do	Acetaldehído	\tilde{N}	Datos observados o experimentales
A-ol	Acetol	N_2	Nitrógeno
A-ona	Acetona	N_i	Cantidad del compuesto i [mmol]
BLB	Luz azul-negra	N	Datos predichos por el modelo
c	Número de variables i	n	Orden de reflexión
C_i	Concentración del componente i	n-tipo	Referencia a un tipo de semiconductor que libera electrones
CO	Monóxido de carbono	NUV	Radiación ultravioleta cercana
CO ₂	Dióxido de carbono	o	Subíndice que hace referencia a un dato experimental u observado
$C_xH_yO_z$	Molécula orgánica con x -carbonos, y -hidrógenos y z -oxígenos	P	Parámetro
DP25	Degussa P25	p	Subíndice que hace referencia a un dato predicho por un modelo
DRS	Espectrofotometría de reflectancia difusa	P	Vector de parámetros
DRX	Difracción de rayos X	P123	Pluronic P123
D_p	Dimensión lineal de partícula	Pa	Cantidad de fotones absorbidos por un semiconductor
e^-	Electrón	PCD	Descomposición fotocatalítica
e^-_{cb}	Electrón en la banda de conducción	PPG	Propilenglicol
E_g	Energía de brecha	Pt(acac) ₂	Acetilacetato de platino
E-ol	Etanol	Pt/TiO ₂	Fotocatalizador de óxido de titanio modificado con platino
ER	Eley-Rideal	p-tipo p	Referencia a un tipo de semiconductor
f90	Referencia a un programa en Fortran 90	PWS	Hidrólisis fotocatalítica de agua
GC-FID	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama	q	Número de parámetros
GC-TCD	Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica	R	Hace referencia a una parte de una molécula orgánica
G-ol	Glicerol	r	Vector de ecuaciones de velocidad
$\cdot H$	Radical de hidrógeno	r_j	Velocidad de la reacción j

h^+	Hueco (carga positiva)	R_p	Matriz de correlación
H^+	Ion hidronio	RK4	Runge-Kutta de 4to orden
h_{vb}^+	Hueco en la banda de valencia	RMV	Reformado de metano con vapor
H_2	Hidrógeno	S^-	Sitio activo de naturaleza básica
$h\nu$	Energía radiativa ($E = h\nu$), h denota la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación	S^+	Sitio activo de naturaleza ácida
i	Subíndice que se refiere a i -compuestos o i -variables.	SC	Semiconductor
j	Subíndice que se refiere a j -reacciones	SEDO	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias
J_i	Jacobiano de la variable i con los q -parámetros	SO_x	Óxidos de azufre
k	Subíndice que se refiere a k -datos experimentales	t	Tiempo
k'	Subíndice que se refiere a k' -datos experimentales totales	TEOS	Tetraetil ortosilicato
k	k -iteraciones en la estimación de parámetros en un bucle de parámetros con ponderaciones constantes.	Ti	Titanio
k_{ap}	Constante cinética aparente de pseudo-orden	Ti/Si	Relación másica de titanio en silicio
K_i	Constante de adsorción al equilibrio del compuesto i [L/mol]	TiO_2	Óxido de titanio
K'_i	Constante de adsorción al equilibrio del compuesto i [1/mol]	V	Volumen
k_j	Constante cinética	w	Ponderación en estimación de parámetros
k'_j	Constante cinética que agrupa K_i	W_{irr}	Peso de fotocatalizador irradiado

CAPÍTULO 1

1. Introducción y antecedentes

En años recientes se ha afirmado que hay suficiente petróleo para su uso como recurso energético, hay un estimado 400 billones de barriles de reservas no convencionales probadas y disponibles para su extracción (Wallington et al. 2016). El comportamiento de las contribuciones tecnológicas para la extracción de este recurso proyecta un aumento en las reservas de crudo. Sin embargo, los combustibles fósiles generan un gran impacto ambiental inherente a su procesamiento y uso con fines energéticos.

Debido a la alta cantidad de emisión de contaminantes provenientes de la combustión de hidrocarburos, se han buscado formas alternativas de obtener energía. Actualmente, los estudios para la producción de hidrógeno (H_2) han aumentado, ya sea por su alto poder calorífico o bien por su bajo nivel de contaminantes. Los sistemas energéticos que usan H_2 parecen ser la solución más efectiva y podrían jugar un papel significativo para desarrollar procesos más sustentables (Dincer, 2012). Además, el uso de H_2 en procesos de combustión no produce emisiones peligrosas para el medio ambiente, es decir, su combustión no genera CO_2 , NO_x , SO_x (Bhandari et al., 2013).

En 2001 se reportó que el uso de H_2 se destina a diferentes aplicaciones de la industria (>95% de la producción global de H_2), principalmente para la producción de amoníaco (NH_3) (alrededor del 62.4%), mientras que el uso como recurso energético aún se encuentra limitado (Bhandari et al., 2013).

Se proyecta que en los siguientes años el uso de H_2 como recurso energético incremente. Hoy en día existen plantas termoeléctricas de ciclo combinado que operan con H_2 , no obstante, la tecnología ocupada se basa en el reformado catalítico o no catalítico de hidrocarburos (principalmente gas natural), la cual genera gases de efecto invernadero. Pese a esto, el H_2 producido por “métodos verdes” presenta una alternativa altamente competitiva con los combustibles convencionales, esto debido al contenido energético, en comparación con el de la gasolina común (140 MJ/kg contra 48 MJ/kg) (Hernández et al., 2014).

Dentro de los métodos alternativos al reformado catalítico con vapor, se encuentra la electrólisis que no representa una fuente sustentable de H_2 ya que el uso de combustibles fósiles predomina en la producción global de energía eléctrica (usada en la electrólisis), lo cual podría ser atacado con la implementación de plantas de potencia por medio de energía renovable (Bhandari et al., 2013). Otro método que se ha

desarrollado recientemente es la fotocatalisis para la producción de H₂, este método es considerado como el método más limpio, debido a que teóricamente puede operar con luz solar.

A continuación, se presenta una breve descripción de las fuentes alternas de energía, profundizando en los métodos de producción de H₂, principalmente en la fotocatalisis heterogénea que es el principal objetivo del estudio de este trabajo.

1.1 Fuentes de energía alterna

De acuerdo con Martín (2016), desde 1920 los métodos para producir energía útil se basan en el uso de hidrocarburos de origen fósil, debido a los importantes yacimientos encontrados en varias partes del mundo. El desarrollo de energías alternas permite anular las desventajas del uso de combustibles fósiles, que consisten principalmente en su agotamiento y el impacto ambiental debido a su procesamiento. En la Tabla 1.1 se muestra una descripción de las fuentes de energía alterna que han recibido mayor atención por la comunidad científica.

Tabla 1.1 Fuentes de energía alterna: tipos usos y enfoque de desarrollo. Adaptado de Ion et al. (2007) y Martín (2016).

Tipos de energía alterna	Descripción, uso y equipos usados	Enfoque de desarrollo
Energía térmica solar	Usada principalmente en sistemas de calentamiento de fluido, principalmente usados en plantas de potencia, en donde se usan equipos denominados colectores solares que se pueden categorizar en sistemas de baja, media y alta temperatura.	Optimización de la captación de radiación solar y materiales que mejoren la eficiencia del sistema.
Energía solar fotovoltaica	Se basa en la incidencia de radiación solar sobre electrodos de platino, silice y selenio. Desde, 1955 Estados Unidos de América introdujo esta tecnología para aplicaciones espaciales.	Disminución de costos de producción, mejora de eficiencia y estudio de materiales.
Biomasa	Se ha desarrollado principalmente para la producción de biocombustibles, así como el uso para combustión directa, que puede ser lograda por medio de la elaboración de briquetas y pellets de mezclas de lodos de aguas residuales industriales.	Desarrollo de tecnologías para la producción de biodiesel y bioetanol.
Energía eólica	Su uso se ha destinado a la generación de energía eléctrica y se basa en el movimiento de un sistema de álabes debido a la resistencia ejercida al movimiento del viento. Estos sistemas se conocen como aerogeneradores.	Mejora en el diseño de álabes y escalamiento del proceso.

Energía hidráulica	Aplicado a la generación de energía eléctrica en plantas hidroeléctricas, que se categorizan en plantas hidroeléctricas convencionales, minihidroeléctricas y de energía marina.	Desarrollo de minicentrales hidroeléctricas y aprovechamiento de energía maremotriz.
Celdas de combustible	Son celdas galvánicas que convierten la energía química de los reactivos en energía eléctrica mediante la oxidación de H ₂ . Las celdas se dividen en celdas de baja y alta temperatura e integran varios procesos de generación de H ₂ .	Modelado teórico, búsqueda de materiales y diseños alternativos. Además de sistemas de almacenamiento de H ₂ .

De acuerdo con la Tabla 1.1 existen diferentes tipos de energía alterna, muchas de ellas de bajo costo y menos contaminantes que las convencionales. Sin embargo, en ninguna se discute formalmente la producción de H₂ a partir de la descomposición fotocatalítica de agua (PWS) acoplada a la descomposición fotocatalítica (PCD) de una molécula orgánica, siguiendo el criterio mostrado por Ion et al. (2007) y por Martín (2016), se presenta que la PWS acoplada a la PCD de una molécula orgánica se califica como una energía alterna derivada de la biomasa. Así, este trabajo plantea la producción de H₂ vía fotocatalisis por medio de la PWS acoplada a la PCD de glicerol.

1.2 El hidrógeno como fuente de energía alterna

El H₂ tiene propiedades físicas y químicas únicas que permiten su uso como combustible, además de su uso común como reactivo en diferentes procesos químicos involucrados en el procesamiento del petróleo, en la producción de petroquímicos, fertilizantes, metales y en la hidrogenación de aceites y grasas, entre otros procesos.

Además, en el contexto de fuente alterna de energía, es un combustible libre de carbono, por lo que su utilización en máquinas de combustión interna permite tener emisiones con nulas cantidades de monóxido de carbono, CO₂, hidrocarburos y partículas suspendidas. También tiene el más alto contenido de energía por unidad de masa entre todos los combustibles y tiene otras propiedades ventajosas como la alta rapidez de flama, alta difusividad lo que permite alta eficiencia de combustión, y alto poder calorífico. Teóricamente la combustión de H₂ produce agua, lo que permite catalogarlo como un combustible “verde” (Chintala et al., 2017). En la industria de la generación de potencia es usado como refrigerante de generadores debido a su baja viscosidad (0.009 cP, a 25°C y 1 atm). Mientras que en la industria petrolera es utilizado en procesos de hidrorompimiento, craqueo e hidrogenación como

tratamiento para la obtención de mezclas más ligeras, además es usado en el proceso de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, los últimos dos procesos son de bastante utilidad para amortiguar el impacto ambiental del uso de combustibles derivados del petróleo (Ramachandran et al., 1998).

1.3 Métodos para la obtención de H₂

Los métodos para la obtención de H₂ se pueden clasificar de acuerdo con la materia prima utilizada, por ejemplo, a partir de combustibles fósiles y de recursos renovables. Ambos métodos se basan en la descomposición de moléculas de hidrocarburos que pueden ser acoplados a la hidrólisis del agua. La descomposición de las moléculas de hidrocarburos de combustibles fósiles se lleva a cabo el reformado que involucra la oxidación parcial, reformado autotérmico o pirólisis, mientras que para materias primas renovables se utilizan procesos termoquímicos, procesos biológicos o hidrolisis, estos procesos se describen en la Figura 1.1.

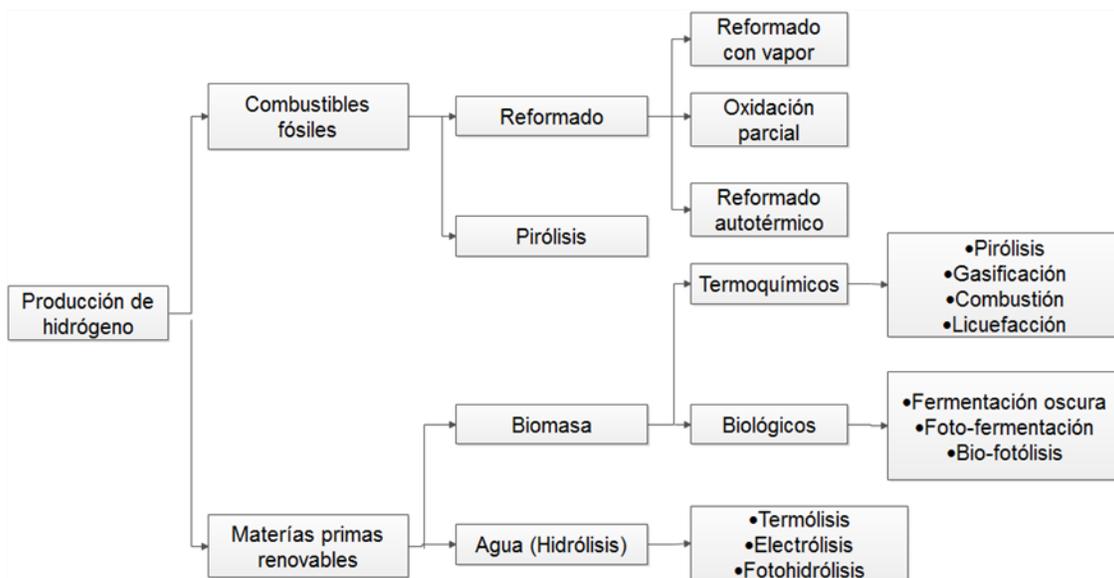


Figura 1.1 Procesos para la producción de H₂ de acuerdo con la materia prima usada (Nikolaidis y Pollikkas, 2017)

El proceso generalmente ocupado para la producción de H₂ es el reformado catalítico con vapor, principalmente por la eficiencia de conversión. De acuerdo con Silveira (2017) en el reformado una mezcla de agua con hidrocarburos o alcoholes reaccionan y resulta una mezcla de H₂, CO, CO₂, hidrocarburos de cadena más corta o alcoholes como se muestra en la ecuación 1.1.



La oxidación parcial y el desplazamiento de agua-gas (water-gas shift en inglés) son procesos posteriores al reformado, a la combinación de estas dos tecnologías se le conoce como reformado autotérmico. La oxidación parcial consiste en la oxidación incompleta de un hidrocarburo ligero, e.g. ecuación 1.2.



De acuerdo con Holladay et al. (2009) estas tecnologías no son consideradas sustentables debido al uso de hidrocarburos provenientes de recursos no renovables y las altas cargas energéticas requeridas.

Por otro lado, la electrólisis es un proceso en el que, la aplicación de corriente continua a dos electrodos, uno con carga positiva (ánodo) y otro con carga negativa (cátodo), sumergidos en un electrólito. En el cátodo ocurre la reducción (ganancia de e^-) y en el ánodo la oxidación (perdida de electrones). Así, el hidronio y el hidróxilo son transportados a través de membranas por su diferencia de potencial eléctrico. La desventaja principal de la producción de H_2 por electrólisis es el uso de electricidad, que en la mayoría de los casos proviene de plantas de potencia que utilizan combustibles fósiles para su operación.

Los procesos biológicos para la producción de H_2 se dividen principalmente en tres: el fermentativo, el enzimático, la electrólisis biocatalizada y fotólisis biológica. La ventaja principal de estos procesos es la operación a presión y temperatura ambiente, además de la utilización de materias primas renovables, ya que varios de estos procesos admiten la alimentación de desechos materiales (Nikolaidis et al., 2017). Generalmente, los procesos biológicos a nivel industrial presentan desventajas en el dimensionamiento de equipos, puesto que se requieren grandes volúmenes para producir una cantidad considerable de H_2 .

Los procesos de gasificación tienen el objetivo de producir un combustible gaseoso compuesto principalmente por H_2 , metano, CO_2 y monóxido de carbono, los demás gases son subproductos que dependen de la composición de la biomasa alimentada. Este proceso opera a condiciones de 773 a 1670 K con presiones que van desde la atmosférica a 3.3×10^6 Pa. El tratamiento del gas obtenido, conocido como gas de síntesis, recibe un tratamiento similar al gas producido por reformado o por pirólisis (Nikolaidis et al., 2017).

La viabilidad económica de la producción de H_2 depende de la eficiencia del proceso. En la Tabla 1.2 se compara la eficiencia con los costos de las tecnologías convencionales para la producción de H_2 (Silveira, 2017).

Tabla 1.2 Eficiencias y costos de tecnologías convencionales para la producción de H₂ (Silveira, 2017).

Proceso	Eficiencia [%]	Costos asociados con RMV*
Reformado de metano con vapor	70-80	1
Pirólisis	72-54	0.9
Reformado seco de gas de digestión de residuos sólidos	47-58	~1
Oxidación parcial de aceites pesados	70	1.8
Reformado con vapor de aceites de desperdicio	75	<1
Gasificación de carbón	60	1.4-2.6
Oxidación parcial de carbón	55	-
Electrólisis de agua usando energía eólica	10	>3
Electrólisis de agua a altas temperaturas	48	2.2
Hidrólisis termoquímica de agua	35-45	6
Gasificación de biomasa	45-50	2.0-2.4

*Reformado de metano con vapor

Debido a las desventajas que se presentan en los procesos anteriores, es necesario explorar otras alternativas para la producción de H₂, de menor costo, bajas emisiones y bajo consumo de energía. La fotocatalisis, aún con poca investigación realizada, en comparación con las tecnologías antes mencionadas, constituye un proceso limpio, de bajo costo y que requiere únicamente de energía solar para su operación. La fotocatalisis utilizada para la producción de H₂ ha tenido un desarrollo creciente debido al avance de la nanotecnología, lo cual permite la síntesis de catalizadores nanoestructurados, además de la extensa información disponible sobre las propiedades foto sensitivas de catalizadores de óxidos metálicos. En las siguientes secciones de este trabajo se profundizará sobre este proceso.

1.4 Fotocatálisis como proceso emergente

La fotocatalisis es una tecnología emergente con un potencial de uso en muchas transformaciones químicas de oxidación y reducción. Las investigaciones referentes a esta tecnología fueron iniciadas en 1970 debido a su posible aplicación en la hidrólisis para la producción de H₂, además en 1980 se propusieron aplicaciones para la remediación ambiental (Valadés-Pelayo et al. 2015), principalmente destinadas al tratamiento de aguas residuales, aire y superficies auto-limpiantes.

La interacción de la luz con moléculas y los procesos resultantes son actualmente de mayor interés en el desarrollo de varias tecnologías químicas. Varios tipos de catalizadores-semiconductores son conocidos por ser foto sensitivos, permitiendo la activación por fotones de luz, las moléculas que desarrollan este

comportamiento son conocidos como fotocatalizadores y son el pilar del desarrollo de la fotocatalisis heterogénea (Ibrahim, 2014). Por lo cual, se define un fotocatalizador como un componente que absorbe fotones, produce un par electrón-hueco, y después usa el par electrón-hueco o sus radicales correspondientes para reaccionar con moléculas absorbidas en su superficie. Los fotocatalizadores son semiconductores, en la literatura se describe que en términos de brecha energética un estándar que se utiliza como un límite para su clasificación de un semiconductor es 3 eV, mientras que en términos de conductividad se encuentra en el rango de 10^{-9} a 10^3 S/cm. Lo anterior permite distinguir un semiconductor de un conductor y de un aislante, los cuales exhiben conductividades en los rangos de 10^6 a 10^4 y 10^{-9} a 10^{20} S/cm, respectivamente (Ibrahim, 2014).

El modelo de la brecha energética propone que existen dos bandas para un sólido cristalino, la banda de conducción y la banda de valencia. Las cuales están separadas por una zona prohibida llamada brecha energética. En la brecha energética existe un nivel de energía conocido como Fermi, en el cual la probabilidad de la ocupación de un electrón $f(E)$ es 0.5. El nivel de Fermi se ubica encima del nivel del donador (dopante) de n-semiconductor, o debajo del nivel del aceptador (dopante) para un p-conductor. Por lo tanto, el nivel de Fermi es más cercano a la banda de conducción en un semiconductor tipo-n y más cercano a la banda de valencia para un semiconductor tipo-p (Ibrahim, 2014). Generalmente, el mecanismo electrónico para la formación de n-tipo o p-tipo es químicamente representado por una reacción de defecto. El exceso de cationes o aniones resultan del dopaje situado en alguna parte del semiconductor como impureza. El proceso de defecto para la formación de n-tipo o p-tipo de semiconductor puede ser dado por:



Donde SC es el semiconductor, δD y δA representan el pequeño exceso de donador o aceptador, respectivamente (Ibrahim, 2014). De tal forma que una reacción fotocatalítica se describe como el fenómeno en el que un material semiconductor absorbe la suficiente energía lumínica con la cual un electrón es movido de su más alto nivel de la banda de valencia al nivel más bajo en la banda de conducción. La luz incidente debe estar a una longitud de onda menor o igual al equivalente a la brecha energética (E_g), la cual se supone constante en un material. El par electrón-hueco fotogenerado tiene varios caminos posibles, que pueden ser controladas por la naturaleza del electrolito o especies reactivas y por las modificaciones de la superficie (Preethi et al., 2013). El par electrón-hueco puede migrar a la

superficie del semiconductor (fotocatalizador) e iniciar la reacción de óxido-reducción con agentes orgánicos adsorbidos y protones (Escobedo et al. 2013), como se observa en la Figura 1.2.

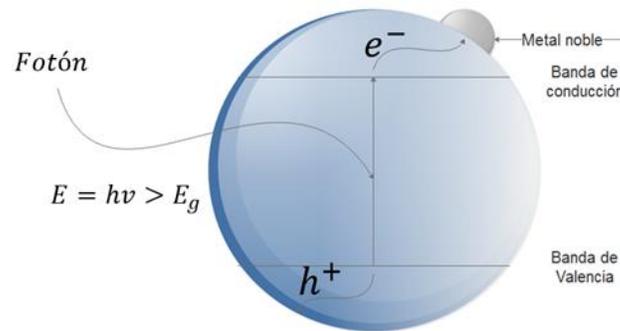


Figura 1.2 Absorción de radiación y formación del par electrón-hueco de acuerdo con Escobedo et al. (2016).

Actualmente, el desarrollo de fotocatalizadores se ha enfocado en ampliar el rango de absorción de radiación, es decir, utilizando luz visible. Además, del comportamiento fotosensitivo del fotocatalizador, dentro del enfoque de la fotocatalisis en la hidrólisis del agua se ha estudiado el uso de agentes de sacrificio, que disminuyen la recombinación del par electrón-hueco.

1.5 Fotocatálisis heterogénea para la obtención de H_2

La fotocatalisis heterogénea para la producción de H_2 en general, se puede describir mediante los siguientes pasos: (i) un fotón llega a la superficie del semiconductor con una energía mayor a la de la brecha energética, (ii) un electrón (e^-) y un hueco (h^+) se separan, dando la energía suficiente al electrón para moverse de la banda de valencia a la banda de conducción, (iii) las partículas de un metal noble (generalmente Pt, Pd o Au) depositadas en un óxido metálico (generalmente TiO_2 o ZnO) actúan como receptores de electrones, capturando los electrones en movimiento en la superficie del óxido metálico, (iv) los electrones recibidos interactúan con iones hidronio, formados por la disociación del agua produciendo radicales hidrógeno ($\cdot H$), (v) los $\cdot H$ se juntan entre si formando hidrógeno en fase gaseosa ($H_{2(g)}$) (Escobedo et al., 2013).

Por otro lado, los huecos producidos reaccionarán con las moléculas de agua formando radicales $OH\cdot$. Los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) son altamente reactivos y transformarán el agente de sacrificio (especie orgánica) a su máximo estado de oxidación (CO_2), para lo cual puede pasar por múltiples reacciones. Otra reacción presente en este método es la recombinación del par electrón-hueco, lo cual representa algo perjudicial para la eficiencia de la reacción, por lo tanto, la recombinación del par electrón-hueco debe ser limitada (Escobedo et al., 2013). Este fenómeno se esquematiza mediante la Figura 1.3.

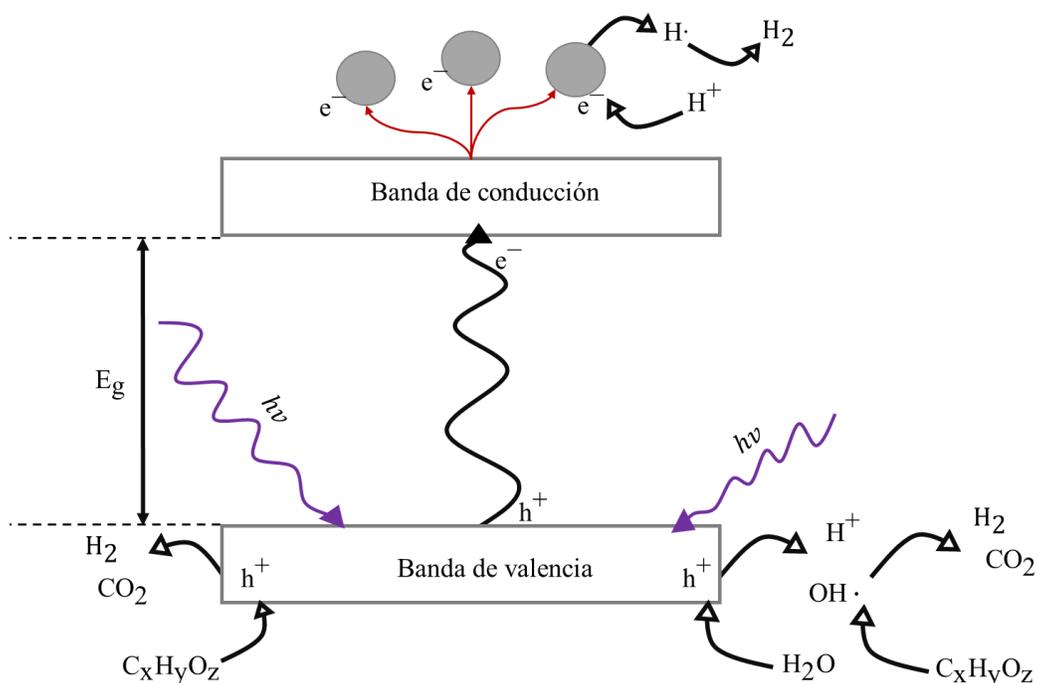


Figura 1.3 Interacción de la molécula de un compuesto orgánico y agua con la radiación absorbida.

Ibadurrohman, et al. (2013) y Li, et al. (2009) han expuesto que el hueco foto-inducido interactúa con la molécula orgánica, afirmación que han usado para describir el mecanismo para la descomposición fotocatalítica del agente de sacrificio.

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio de la fotocatalisis para la producción de H_2 se ha centrado en la mejora de los fotocatalizadores. Algunos de los parámetros que tienen efecto sobre la eficiencia del sistema se discuten a continuación.

1.5.1 Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico es un criterio utilizado para medir la eficiencia energética en procesos fotoquímicos en función de la radiación utilizada y de la tasa de generación de la especie requerida. Esta medida para la producción de H_2 se define como la velocidad de producción de hidronio entre el número de fotones adsorbidos en el óxido impregnado y se representa por ϕ (Escobedo et al. 2013).

$$\% \phi = \frac{\left[\frac{dN_i}{dt} \right]}{P_a} * 100 = \frac{\left[\frac{dN_{\cdot H}}{dt} \right]}{P_a} \times 100 \quad (1.5)$$

Donde $\frac{dN_i}{dt}$ representa la rapidez con la que se producen y reaccionan los moles del $\cdot H$ y P_a es el número de fotones absorbidos por el fotocatalizador.

Por lo que el rendimiento cuántico teórico se define por:

$$\phi_{\text{teórico}} = \frac{\text{moles de } \cdot \text{H}}{\text{moles de fotones}} \quad (1.6)$$

El cual está basado en los requerimientos de fotones de acuerdo con la estequiometría, para el caso reportado por Escobedo et al. (2013), en el cual se estudia el uso de etanol como agente de sacrificio se obtienen valores teóricos de 0.8, y se realiza un estimado promedio, en el que se toman en cuenta las distintas rutas de reacción, con valores de 78 %. En estos resultados se asume que no hay recombinación del par electrón-hueco.

1.5.2 Efecto del pH en la reacción de disociación del agua

El pH desempeña un papel importante en la reacción de disociación del agua, puesto que afecta el equilibrio químico entre los radicales formados, por esta razón se describe el comportamiento del sistema con condiciones alcalinas y condiciones ácidas, las cuales tienen efectos directos al rendimiento cuántico.

En las referencias se encuentran valores para el uso de fotocatalizadores de Pt/TiO₂, a condiciones normales de presión y temperatura (1.013 bar y 293 K). A continuación, se hace un resumen en la Tabla 1.3 de los resultados obtenidos por Escobedo et al. (2013). De los datos observados en esta tabla se observa que a concentraciones mayores del ion H⁺ disuelto en la fase líquida limita la recombinación del par electrón-hueco, además se puede mencionar que el aumento de la composición de platino en el fotocatalizador incrementa el rendimiento cuántico del sistema, esto debido a que el platino favorece la formación de H₂ y disminuye la formación de oxígeno (Escobedo et al. 2013).

Tabla 1.3 Rendimiento cuántico en función del pH y composición del catalizador (Escobedo et al., 2013).

Catalizador	pH	Velocidad de reacción $\left(\frac{\text{mol}}{\text{h g}_{\text{cat}}}\right)$	% ϕ
DP25 0.06 % peso Pt	10	73	1.5
DP25 0.2 % peso Pt		132	2.7
DP25 1 % peso Pt		280	5.7
DP25 0.06 % peso Pt	7	188	3.8
DP25 0.2 % peso Pt		193	3.9
DP25 1 % peso Pt		226	4.6
DP25		36	0.7

DP25 0.06 % peso Pt		89	1.8
DP25 0.1 % peso Pt	4	142	2.9
DP25 0.2 % peso Pt		200	4.1
DP25 1 % peso Pt		383	7.9

1.5.3 Efectos del agente de sacrificio

De acuerdo con Tan et al. (2003), los agentes de sacrificio, también llamados “reservorios de hueco”, son compuestos orgánicos que limitan la recombinación del par electrón-hueco de tal manera que el hueco interactúa con el agente de sacrificio de forma indirecta o directa, lo cual provoca el aumento del tiempo de vida de los electrones permitiendo la formación de H_2 a partir de la dimerización de los $\cdot H$. El tipo de la molécula orgánica que se selecciona como agente de sacrificio tiene importancia en la velocidad de reacción de la dimerización (reducción) en la banda de conducción. Los resultados obtenidos por Tan et al. (2003) concluyen que los agentes de sacrificio orgánicos presentan formación de hidrógeno más rápidamente que en la ausencia de los mismos, esta característica es atribuida a la fácil oxidación de la molécula, además de la formación de agentes reductores dentro de la ruta de reacción en la oxidación del agente de sacrificio. Por ejemplo, Tan et al. (2003) expone que, para la reducción de componentes aromáticos nitrogenados y cadmio bivalente, se observaron velocidades de reducción en el siguiente orden de agente de sacrificio utilizado: metanol > etanol > n-propanol. Además, se describe que las propiedades quelantes y de adsorción contribuyen en la velocidad de reacción.

Al igual que el tipo de molécula orgánica, la concentración del agente de sacrificio tiene efecto sobre el rendimiento cuántico, que está relacionado con la velocidad de producción de H_2 , lo han reportado Fujita et al. (2016), en el cual se encontró que, a las condiciones que se lleva la reacción fotocatalítica, la velocidad de producción de H_2 es linealmente proporcional a la concentración de glicerol (agente de sacrificio). Además, se reporta que la cantidad de glicerol adsorbido por el fotocatalizador obedece a un modelo del tipo Langmuir. En los datos reportados por estos investigadores se observa que la generación de H_2 aumenta linealmente hasta aproximadamente 1 mol/cm^3 de glicerol, a concentraciones mayores la generación de H_2 se mantiene constante. Otros autores han descrito el significado físico de los parámetros de adsorción asociados a modelos de adsorción competitiva en los cuales, para reacciones fotocatalíticas, estos parámetros dependen tanto de la velocidad de reacción, de la naturaleza de la irradiación, así como de la adsorción en equilibrio, esta definición se expone en Baoshun et al.(2014).

1.5.4 Efectos del tipo de metal

Como se ha mencionado con anterioridad, la modificación del fotocatalizador con metales nobles, entre otros materiales como óxido de níquel y metales de transición, han demostrado tener buenos efectos con relación a la atracción del electrón fotogenerado y en la actividad del fotocatalizador. De acuerdo con Puga (2016), los fotocatalizadores con Pt tienen mejores eficiencias en la producción de H₂ usando metanol como agente de sacrificio, mientras que con otros sustratos los cocatalizadores de Pd presentan mejores eficiencias, por otro lado, el uso de Au presenta eficiencias menores. Sin embargo, el tamaño de partícula tiene efectos notorios, pues los estudios que toman en cuenta el tamaño del cristal formado por el cocatalizador presentan el siguiente orden en relación con la eficiencia de producción de H₂ es el siguiente: Au>Pd>Pt, pese a esto, en la literatura sigue siendo aceptado que el Pt tiene mejores eficiencias que otros metales nobles. Así, el efecto de la carga de Pt en materiales basados en TiO₂ se observa en la Tabla 1.3 que se usó anteriormente para estudiar los efectos del pH la velocidad de producción de H₂ y en donde se presenta que una carga del 1% de Pt con la cantidad de TiO₂ tiende a presentar mejores eficiencias en la rapidez de generación de H₂.

Otro aspecto que se ha estudiado es el efecto del uso de soportes, en este caso se han reportado resultados para anatasa (TiO₂) soportada en SBA-15 y en ZSM-5, en donde se obtuvieron tamaños de cristales de anatasa de 5 a 21 nm, los cuales han resultado en mejores velocidades de generación de H₂. Dentro de estos resultados es posible concluir que un óptimo en la composición de fracción peso de anatasa soportado en SBA-15 se encuentra entre 0.1 y 0.3, mientras que para ZSM-5 entre 0.05 y 0.2 (Jiang et al. 2015), estos resultados se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Brecha energética y velocidad de generación de H₂ para fotocatalizadores basados en titania soportados en mesoporos de sílice reportado por Jiang et al (2015)

Soporte	TiO ₂ [%peso]	Brecha Energética [eV]	Velocidad de generación de H ₂ [μmol/g _{cat} h]
SBA-15	0	--	0
	5	3.6	--
	10	3.6	7640
	20	3.5	8790
	40	3.3	4470
	100	3.2	1440
ZSM-5	0	--	0
	5	3.5	6829
	10	3.4	10060
	20	3.3	8862
	40	3.1	2836
	100	3.2	1435

De acuerdo con lo anterior, es posible inferir que la eficiencia en la velocidad de producción de H₂ es función de las características de catalizador, principalmente la carga de metal noble y el diámetro de partícula de los componentes del material. Conocidos estos efectos sobre la fotocatalisis, los métodos para modelado de reacciones fotocatalíticas se presentará en la siguiente sección.

1.6 Modelos cinéticos para fotocatalisis heterogénea

La descripción del fenómeno fisicoquímico llevado a cabo en reacciones fotocatalíticas se puede llevar a cabo adaptando estrategias para el modelado de este tipo de reacciones catalíticas. Esta estrategia principalmente debe de tomar en cuenta la absorción de radiación, esto es importante para el escalamiento de reactores fotocatalíticos, así como la evaluación de fotoreactores (Valadés-Pelayo et al. 2015).

Los aspectos involucrados en las cinéticas de reacciones fotocatalíticas son las dinámicas efectuadas en las cargas generadas por el fotocatalizador, su recombinación electrón-hueco, la temperatura de la solución reactiva, concentración del componente objetivo, intensidad y longitud de onda de la luz incidida sobre el fotocatalizador (Ibrahim, 2014).

1.6.1 Modelos de decaimiento y de pseudo-orden en fotocatalisis

Varios procesos fotocatalíticos pueden ser descritos por modelos de pseudo-orden cero, pseudo primer orden y segundo orden. Los modelos de este tipo comúnmente observados en los procesos fotocatalíticos son los de orden cero y primer orden. Los de orden cero son observados en la saturación de la superficie, mientras que los de primer orden son observados en reacciones autocatalíticas y en general, el segundo orden se observa cuando la concentración de la especie reaccionante tiene un efecto importante en la cinética del sistema (Ibrahim, 2014). A continuación, se muestra la Tabla 1.5 comparativa de estos modelos cinéticos.

Tabla 1.5 Comparación de modelos cinéticos de decaimiento para A y B reactivos. Adaptado de Ibrahim (2014).

Pseudo orden cero	Pseudo-primer orden	Pseudo-segundo orden
$A \rightarrow P$	$A \rightarrow P$ $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$A + B \rightarrow P$ $\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$
	ó	ó
	$A + B \rightarrow P$ $\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$	$2A \rightarrow P$ $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$

$\frac{d[A]}{dt} = -k$	Asumiendo $[B] \gg [A]$	
	$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A]$	

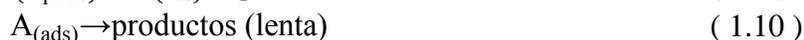
Las reacciones de primer orden observadas en reacciones fotocatalíticas es el movimiento del electrón a la trampa de electrones (generalmente un metal noble), el cual subsecuentemente efectúa la recombinación, descrita por un modelo de segundo orden, como se muestra en las ecuaciones 1.7 y 1.8 (Ibrahim, 2014).

$$r_{\text{rec}} = k_2 [e^-][h^+] \quad (1.7)$$

$$r_{\text{rec}} = k_2 [e^-]^2 \quad (1.8)$$

1.6.2 Cinética en fotocatalisis

El análisis de cinéticas fotocatalíticas en varias reacciones sobre catalizadores sólidos, están basadas esencialmente en modelos de adsorción competitiva, generalmente del tipo Langmuir, asumiendo una velocidad relativamente rápida para alcanzar la adsorción de equilibrio seguida de una reacción lenta en la superficie (Yu y Salmi, 2016). La reacción se presenta con las ecuaciones 1.9 y 1.10 que describen la adsorción y reacción en la superficie, en la cual se considera que la adsorción es rápida y la reacción en la superficie es la etapa limitante.



En el caso de la producción de H₂ vía fotocatalisis, el mecanismo es considerado como un proceso fotoquímico heterogéneo en el cual el catalizador es fotoexcitado, por lo que el sistema simplificado puede describirse por:



Las reacciones 1.11 a 1.13 describen la formación de un par de cargas en el fotocatalizador (par electrón-hueco) que interactúan con alguna molécula, A, para formar productos de reacción.

1.6.3 Modelos basados en adsorción competitiva

En contraste con la sección anterior, se sabe que las reacciones fotocatalíticas heterogéneas presentan fenómenos de adsorción. En atención a lo cual se han aplicado modelos basados en el enfoque de adsorción competitiva.

La conversión de agentes orgánicos presentes en el sistema puede ser descrita bajo modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood (LH). El modelo generalizado de LH usado por Escobedo et al. (2013) para modelar la producción de H₂ vía fotocátalisis usando etanol como agente de sacrificio y un fotocatalizador de platino con óxido de titanio se presenta mediante la ecuación 1.14.

$$r_j = \text{LVRPA} \cdot f[\text{H}^+] \frac{k_j^1 K_i^A C_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i^A C_i} = \frac{k_j^* K_i^A C_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i^A C_i} = \frac{k_j C_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i^A C_i} \quad (1.14)$$

donde $k_j = (W_{\text{irr}}/V)k_j^* K_i^A$ es una constante cinética aparente, LVRPA es la tasa volumétrica local de la absorción de fotones, $f(\text{H}^+)$ representa la influencia del pH en la reacción fotocatalítica, k_j^* representa la constante aparente de la cinética de reacción en unidades de (mol/(g_{cat} h)), K_i^A denota la constante de adsorción en el equilibrio (L/mol), C_i representa la concentración de especies químicas en (mol/L), W_{irr} es la masa de fotocatalizador irradiado en gramos y V es el volumen total de reactor. La ecuación (1.14) puede ser ocupada para describir los cambios en un reactor fotocatalítico incluyendo la evolución del agente de sacrificio, así como las especies químicas intermediarias (Escobedo et al. 2016).

Con base en lo anterior, se tienen las bases para proponer modelos cinéticos para procesos fotocatalíticos basados en el fenómeno de adsorción competitiva, los cuales son los modelos de Langmuir-Hinshelwood (LH), como Eley-Rideal (ER) o Mars-Van Krevelen (MVK). Actualmente los estudios para la producción de H₂ vía fotocátalisis heterogénea están limitados al uso de expresiones del tipo LH, puesto que se ha observado que dan buenos resultados.

La comparación entre los modelos LH y ER, se ha realizado en la oxidación de componentes orgánicos, la principal diferencia entre estos dos modelos es que ER permite modelar el sistema reactivo con una especie adsorbida y con el producto en la solución; en contraste con LH, que modela la reacción con especies adsorbidas y productos adsorbidos. Esta comparación se presenta en la Tabla 1.6, la cual es adaptada de Brosillon et al. (2008), quien consideró la dependencia de la intensidad de luz.

Tabla 1.6 Comparación de modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal para la oxidación de un componente orgánico con radicales hidroxilo. Adaptado de Brosillon et al. (2008).

Langmuir-Hinshelwood	Eley-Rideal
$\text{OH}\cdot_{\text{ads}} + \text{R}_{\text{ads}} \rightarrow \text{P}_{\text{ads}}$	$\text{OH}\cdot_{\text{ads}} + \text{R}_{\text{sol}} \rightarrow \text{P}_{\text{sol}}$
Expresión propuesta:	

$r_0 = \frac{\beta' I}{1 + \gamma' + x' C_{RS}} C_{RS}$	$r_0 = \frac{\beta I}{1 + \gamma I + x C_{RS}} C_{RS}$
<p>Con:</p> $\beta' = \frac{k_{rLH} C_{Rads_0} K}{k_{rER}} \beta$ $\gamma' = \gamma$ $x' = \frac{k_{rLH} C_{Rads_0} K}{k_{rER}} x$	<p>Con:</p> $\beta = \frac{k_{rER} k_p'}{k_{d1}}$ $\gamma = \frac{k_{d2}'}{k_{d1}}$ $x = \frac{k_{rER}}{k_{d1}}$

Donde r_0 representa la velocidad de degradación inicial, C_R corresponde a la concentración de una molécula R, los parámetros k_i son constantes cinéticas aparentes y K corresponden las constantes de adsorción asociadas a los parámetros cinéticos aparentes e I se refiere a la intensidad de luz irradiada.

Los estudios cinéticos enfocados en modelos de LH y ER muestran que ambos modelos pueden ser usados para explicar la interdependencia de la degradación inicial de un componente orgánico considerando la concentración inicial y el flujo de fotones, además de parámetros independientes de la concentración inicial y de la intensidad de la luz (Brosillon et al. 2008).

En estudios anteriores realizados Clariza et al. (2017) se propusieron modelos cinéticos capaces de simular la producción de H_2 , en los cuales se consideraron los efectos de la generación del par electrón-hueco, su recombinación, y el efecto que tiene el agente de sacrificio, dando lugar a la producción de $\cdot H$ que se dimerizan, en donde se propone el mecanismo de reacción expuesto en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7 Mecanismo de reacción y modelo cinético para fotoreformado de glicerol basado en Langmuir-Hinshelwood propuesto por Clariza et al. (2017) usando Cu/TiO₂.

Mecanismo de reacción simplificado		Modelo planteado aplicando cinética de LH
$Cu_{(s)}/TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	(r ₁)	$\frac{d[S]}{dt} = -k_{h^+} [S^*][h^+]$ $\frac{d[h^+]}{dt} = G - k_r [h^+][e^-] - 2k_{h^+} [S^*][h^+]$ $\frac{d[e^-]}{dt} = G - k_r [h^+][e^-] - 2k_{h^+} [S^*][h^+]$ $\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k' K_{ads} [S]}{1 + K_{ads} [S]}$
$e^- + h^+ \xrightarrow{k_r} \text{Luz y Calor}$	(r ₂)	
$S + \alpha \leftrightarrow S^*$	(r ₃)	
$S^* + h^+ \xrightarrow{k_{h^+}} S^{**} + H^+$	(r ₄)	
$S^{**} + H^+ \xrightarrow{H^*/\text{rápida}}$	(r ₅)	
$H^+ + e^- \xrightarrow{\text{rápida}} H^* \xrightarrow{H^*/\text{rápida}} H_2$	(r ₆)	
		Con:

		$G_{UV} = \frac{\Phi_{UV}}{V} Q_{a,UV} \quad , \quad G_{VIS} = \frac{\Phi_{VIS}}{V} Q_{a,VIS}$ $[S^*] = \frac{C_T K_{ads} [S]}{(1 + K_{ads} [S])}$ $k' = k_{h^+} [h^+] N[TiO_2]$
--	--	--

Donde [X] es la concentración de la especie X, α representa un sitio activo vacante, G describe la velocidad de formación del par electrón-hueco que depende del rango de luz ultravioleta y visible absorbida por el fotocatalizador, K_{ads} representa la constante de adsorción y k_i son constantes de velocidad aparentes en las reacciones presentes.

1.6.4 Modelado con redes neuronales

Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son algoritmos computacionales inspirados en el funcionamiento del cerebro humano. Este método es muy benéfico para la aproximación y el modelado de sistemas complejos multivariados sin la necesidad de requerir del conocimiento del fenómeno ocurrido en el proceso. Las RNA son construidas desde entradas y salidas de observaciones experimentales. En otras palabras, son modelos matemáticos esencialmente sencillos definidos como una función que reconoce y produce la relación entre las variables independientes (entradas) y las variables dependientes (salidas). Algunos de los tipos de redes neuronales son las de alimentación delantera, de base radial, recurrentes, entre otros tipos. Las RNA de alimentación delantera multicapa o perceptrón multicapa (MLP) son las más populares debido a las ventajas que ofrece. Todo MLP consiste en dos o más capas incluyendo varios nodos artificiales (neuronas). Las neuronas son elementos de procesamiento de datos que se conectan entre sí para construir una RNA y reciben información de los nodos de la capa anterior. Al principio del MLP las entradas son insertadas en la primera capa de nodos, las salidas de esos nodos son multiplicados por coeficientes (pesos) y son agregados a los sesgos (Rasoulifard et al. 2016). Sin embargo, los modelos basados en redes neuronales generalmente no permiten la atribución de un significado físico a los parámetros estimados, es decir, no son modelos fenomenológicos.

Una de las etapas del modelado involucra la estimación de parámetros, en el caso particular de modelado cinético multirespuesta siguiendo el enfoque de adsorción competitiva generalmente se utilizan métodos de regresión no lineal para el ajuste del modelo con los datos experimentales.

1.7 Estimación de parámetros para modelos cinéticos

Las ecuaciones que componen un modelo matemático de un proceso deben mostrar el efecto de las variables de control y la evolución de las variables de estado. El modelo puede ser compuesto por un arreglo de ecuaciones diferenciales y ecuaciones algebraicas, o solo una de las anteriores. De tal forma que el modelo matemático de un proceso expresado en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias puede ser descrito utilizando la ecuación 1.15 (Constantinides y Mostoufi, 2000).

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{g}(x, \mathbf{y}, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{P}) \quad (1.15)$$

donde x es una variable independiente, \mathbf{y} son variables dependientes o de estado, $\boldsymbol{\theta}$ son variables de control del procesos y \mathbf{P} son parámetros por estimar.

La ecuación (1.15) sirve de punto de partida para el desarrollo de métodos de regresión lineal y no lineal. Dependiendo de la rigurosidad del modelo puede ser ajustado con regresión lineal. Sin embargo, la estimación de parámetros de modelos cinéticos multirespuesta basados en adsorción competitiva deben ajustarse aplicando métodos de regresión no lineal.

Para determinar un modelo cinético, generalmente las variables de control son conocidas, estas variables de control pueden ser las concentraciones iniciales de los reactivos, temperatura y presión del sistema por lo cual la ecuación (1.16) se puede expresar como,

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{g}(x, \mathbf{y}, \mathbf{P}) \quad (1.16)$$

Para la aplicación de la ecuación (1.16) a modelos cinéticos se puede tomar la forma de la ecuación 1.17.

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (1.17)$$

para i componentes en la reacción, j reacciones en el esquema de reacción, $v_{i,j}$ coeficientes estequiométricos de la especie i en la reacción j , r_j ecuaciones de velocidad de reacción, y $\mathbf{N} = \mathbf{N}(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t)$ moles de las especies i en cualquier tiempo t .

Entonces, la aplicación de algún método de regresión no lineal se lleva a cabo minimizando el cuadrado de los residuos de los datos experimentales y los datos predichos por modelo cinético (ecuación 1.17), esto se representa por la ecuación 1.18.

$$\min_{\mathbf{P}} Q(\mathbf{P}) = \min_{\mathbf{P} \in \mathbb{R}^n} \sum_{i=1}^c \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^n (\tilde{N}_{i,k,l} - N_{i,k,l}(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t))^2 \quad (1.18)$$

para c variables dependientes, m datos experimentales en cada arreglo de experimentos y n arreglos experimentales.

La ecuación anterior puede ser simplificada para fines prácticos, esto se hace mediante el agrupamiento de datos experimentales, es decir hacer que el conjunto de datos de la variable i , sea un solo arreglo de $\sum_1 m \times 1$ es decir, un vector contiene todas las observaciones de la variable i , con lo cual la expresión 1.18 resulta en:

$$\min_{\mathbf{P}} Q(\mathbf{P}) = \min_{\mathbf{P} \in \mathbb{R}^n} \sum_{i=1}^c \sum_{k'=1}^{m'} \left(\tilde{N}_{i,k'} - N_{i,k'}(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t) \right)^2 \quad (1.19)$$

para $m' = \sum_1 m$, datos experimentales para la variable i .

La condición necesaria para obtener el mínimo de la ecuación 1.19 se hace mediante la derivada parcial con respecto a los parámetros. Salmi et al. (2016) y Constantinides et al. (2000) presentaron en desarrollo de la definición del método de Levenberg-Marquardt (LM), el cual se presenta con la ecuación 1.20.

$$\Delta \mathbf{P} = \left[\lambda \mathbf{I} - \sum_{i=1}^c w_i (\mathbf{J}_i' \mathbf{J}_i) \right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^c w_i \mathbf{J}_i' (\tilde{\mathbf{N}}_i - \mathbf{N}_i) \right] \quad (1.20)$$

donde \mathbf{J}_i representa el jacobiano de $\mathbf{N}_i(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t)$ con respecto a los parámetros \mathbf{P} , w_i es la ponderación para cada variable dependiente, \mathbf{I} es la matriz identidad que multiplica al parámetro de Marquardt, λ . Para m' datos experimentales por componente i .

Para el desarrollo de la ecuación (1.20) se requiere del cálculo del jacobiano para cada uno de los datos predichos, es decir:

$$\mathbf{J}_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_{i,1}}{\partial P_1} & \cdots & \frac{\partial N_{i,1}}{\partial P_q} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial N_{i,m'}}{\partial P_1} & \cdots & \frac{\partial N_{i,m'}}{\partial P_q} \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

para q parámetros y m' datos experimentales para la variable i .

El cálculo de ponderaciones por medio de las varianzas asociadas a cada variable dependiente del sistema están dadas por:

$$w_h = \frac{1/\sigma_h^2}{\sum_i c_i} \quad (1.22)$$

para el componente h que pertenece a los componentes i .

Las varianzas σ_i se calculan con:

$$\sigma_i = \frac{\sum_k' (\tilde{N}_i - N_i(\mathbf{P}, \mathbf{N}, t))^2}{c-q} \quad (1.23)$$

para q parámetros.

El algoritmo con el que se aplica el método de Levenberg-Marquardt se describe mediante la Figura 1.4. El algoritmo se apoya de métodos para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales y ecuaciones algebraicas para la obtención de los datos predichos por el modelo.

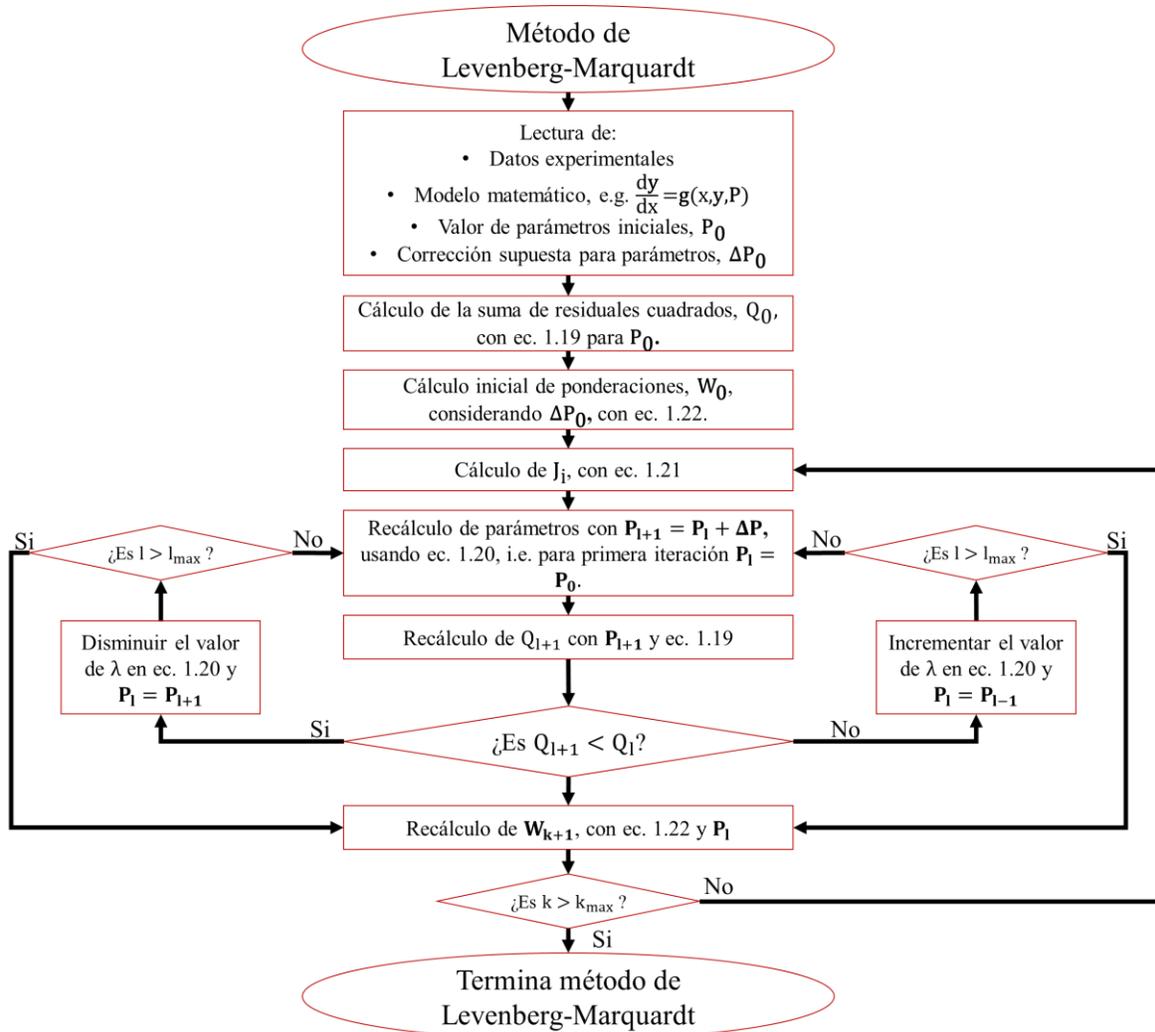


Figura 1.4 Algoritmo del método de Levenberg-Marquardt para la estimación de parámetros.

De acuerdo con lo anterior, es posible el desarrollo un modelo cinético para la producción de H₂ usando el fotocatalizador Pt/TiO₂-SBA-15, y glicerol como agente de sacrificio haciendo uso de modelos cinéticos basados en adsorción competitiva y estimando los parámetros del modelo usando LM, para lo anterior es necesario la obtención de datos experimentales, los cuales a su vez se usan para la propuesta

del esquema de reacción de donde se propone un modelo cinético que describa el comportamiento de los componentes presentes en el sistema de reacción. Los procedimientos anteriores se describen en los siguientes capítulos.

CAPÍTULO 2

2. Planteamiento del problema

2.1 Justificación

De acuerdo con Mohanty et al. (2015) la producción de barriles diarios proyectada para 2020 es de 97.6 millones de barriles, esto ha provocado la disminución de las reservas de petróleo y como consecuencia la actual crisis energética, incremento en los precios de combustibles y un evidente cambio en el medio ambiente. Por lo cual, se ha planteado la investigación de diferentes tipos de energía alterna. De acuerdo con lo presentado en la sección anterior el H_2 representa una fuente de energía sustentable ya que no hay emisiones de contaminantes, además, su uso y producción no compromete los recursos de generaciones futuras. Se espera que bajo la producción vía fotocátalisis heterogénea los costos de producción presenten una alternativa económicamente viable y altamente competitiva con los métodos convencionales, lo anterior se debe a las condiciones de operación, pues la fotocátalisis es un proceso por el medio del cual la hidrólisis del agua, así como la descomposición de una molécula orgánica puede llevarse a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente, en virtud de la formación de cargas por la incidencia de radiación UV-visible.

Por otro lado, el uso de H_2 no se limita al uso como combustibles, sino es un compuesto usado en la industria, generalmente el hidrot ratamiento de combustibles de origen fósil, con el objetivo de reducir las cargas de materia azufrada y nitrogenada, mientras que el enfoque de desarrollo de combustibles verdes a dado paso a la investigación de mezclas similares a las del diésel, esto se logra con el hidrot ratamiento de aceites de origen vegetal y animal.

La producción de H_2 por fotocátalisis heterogénea necesita del uso de un agente de sacrificio o reservorio de huecos, con el objetivo de provocar la interacción de las cargas positivas, huecos (h^+), con el agente de sacrificio. Lo anterior inhibe la recombinación del para electrón-hueco, por lo cual en este trabajo se propone el uso de glicerol, pues es una molécula orgánica oxigenada y altamente polar, lo cual mejoraría la interacción con las cargas positivas. Además, el glicerol representa un residuo de bajo valor en la transesterificación de ácidos grasos para producción de biodiesel, de acuerdo con Tasnadi-Asztalos et al., (2015) se produce una tonelada de glicerol por cada diez toneladas de biodiesel y actualmente no existe un proceso a gran escala para el tratamiento del glicerol residual y la mayoría de las investigaciones planteadas implican el uso de reformado con vapor y reformado autotérmico, los cuales son procesos que requieren grandes cantidades de energía para su operación .

De acuerdo con la revisión bibliográfica presentada en la sección anterior, el uso del Pt como cocatalizador presentan mejores eficiencias en la producción de H₂, esto se debe a que promueve la captura de electrones transferidos por la incidencia de radiación en el material fotocatalíticamente activo y en consecuencia la dimerización de los ·H formados en la PWS y PCD lo que provoca mejoras en la rapidez de formación de H₂ y la disminución de la recombinación del par electrón-hueco. Así mismo, se ha discutido por Jiang et al. (2015) que la inclusión de nanopartículas de TiO₂ en un soporte de sílice mesoporosa (i.e. SBA-15 o ZSM-5) y 2% peso de Pt, donde se encontraron velocidades de producción de H₂ 23 veces mayores a las resultantes por Escobedo et al. (2016), lo cual permite inferir que existe la mejora del material obtenido por Jiang et al. (2015), sin embargo, el primer estudio mencionado se llevó a cabo utilizando metanol como agente de sacrificio, mientras que el segundo utilizó etanol, lo cual implica que el desarrollo de este trabajo influirá en conocer el comportamiento del sistema glicerol-agua usando fotocatalizadores basados en TiO₂ y modificados con Pt soportados en SBA-15.

Lo anterior no puede ser logrado sin determinar las rutas de reacción presentes, por lo cual este trabajo muestra el modelado cinético del sistema de reacción. Así, las rutas de reacción son de importancia en un modelo cinético multirespuesta, pues nos permite conocer y describir los subproductos de reacción y por lo tanto conocer el fenómeno físico que se lleva a cabo en el sistema de reacción, los cuales de acuerdo con Yu y Salmi (2016) mencionan que el objetivo del modelado es la obtener una descripción físicamente significativa y aceptable con relación con los datos experimentales, con parámetros que permitan plantear conclusiones científicas. Por lo cual este trabajo propone el planteamiento de un modelo basado en adsorción competitiva, pues este tipo de modelos permite interpretar los parámetros con significancia física. Así, ya que generalmente estos modelos presentan no linealidad con los parámetros, es necesario utilizar métodos de regresión, que en comparación con el enfoque clásico requiere de un mayor esfuerzo computacional. En consecuencia en lo anterior, se puede justificar el uso del método de Levenberg-Marquardt, pues es un método de regresión que ha sido citado en Yu y Salmi (2016) y en Constantinides y Moustofi (1999) como un buen método para estimación de parámetros de cinéticas catalíticas y biológicas.

Con este trabajo se aumentará la investigación acerca del modelado cinético de reacciones fotocatalíticas, así como la estimación de parámetros cinéticos usando métodos de regresión no lineal. Además, el presente estudio permitirá avanzar en el efecto del uso de fotocatalizadores soportados en materiales mesoporosos de sílice.

2.2 Hipótesis

La cinética de la producción de H₂ por fotocátalisis usando un catalizador de platino soportado en una SBA-15 modificada con TiO₂ en presencia de glicerol como agente de sacrificio puede ser modelada empleando el enfoque de adsorción competitiva, y la estimación de los parámetros cinéticos correspondientes, se puede realizar mediante el método de Levenberg-Marquardt.

2.3 Objetivo general

Desarrollar un modelo cinético que describa el comportamiento del sistema reaccionante para la producción de H₂ usando nanopartículas de platino soportado en óxido de titanio depositado en materiales mesoporosos de sílice en presencia de una molécula de sacrificio.

2.4 Objetivos específicos

- Determinar las rutas de reacción presentes en la PCD de glicerol acoplada a la PWS usando un fotocatalizador de Pt/TiO₂-SBA-15.
- Estimar los parámetros cinéticos del modelo mediante la aplicación de técnicas de regresión no lineal.
- Caracterizar el fotocatalizador empleando difracción de rayos X y reflectancia difusa con UV-Vis.

CAPÍTULO 3

3. Procedimiento experimental y teórico

3.1 Síntesis del catalizador Pt/TiO₂-SBA-15

El material de SBA-15 fue sintetizado utilizando el método de tratamiento hidrotérmico según lo expuesto por Medina Mendoza et al. (2010) y García Martínez et al. (2017), el cual usa tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursor del mesoporoso de sílice y pluronic P-123 como surfactante catiónico en una solución de ácido clorhídrico al 2 Molar.

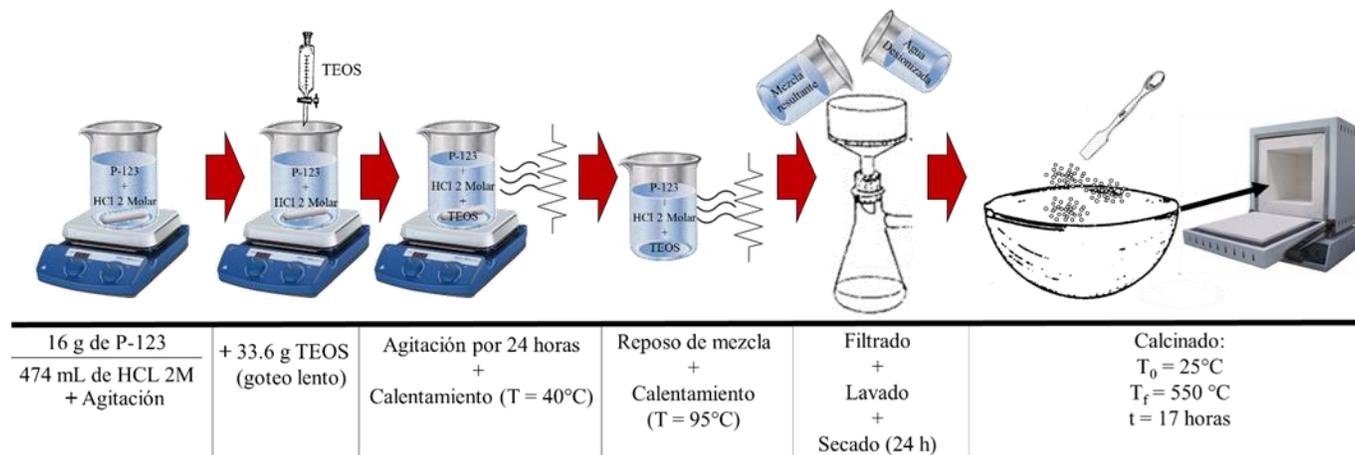


Figura 3.1 Procedimiento para la síntesis de SBA-15 de acuerdo con Medina Mendoza (2010) y García Martínez et al. (2017).

El injerto de TiO₂ se llevó a cabo utilizando el método de injerto químico utilizando isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich) siguiendo el procedimiento expuesto por Medina Mendoza et al. (2010), Colín Luna et al. (2013) para una relación de Ti/Si de 0.1. El Pt/TiO₂-SBA-15 al 1% en peso del metal fue preparado mediante impregnación en estado sólido utilizando acetilacetato de platino (Pt(acac)₂, Sigma-Aldrich) como sal precursora, posteriormente el material se calcinó siguiendo el procedimiento de Medina-Mendoza (2010).

El material resultante de la impregnación de Pt se sometió a un tratamiento hidrotérmico utilizando H₂ a un flujo de 10 mL en 9 segundos para la reducción del PtO₂ en un reactor tubular de lecho empacado siguiendo una rampa de calentamiento con temperatura final de 350°C. La síntesis de los materiales se describe mediante las Figuras 3.2 y 3.3.



Figura 3.2 Procedimiento para la síntesis del injerto TiO_2 en SBA-15 con una relación Ti/Si = 0.1 de acuerdo con Medina Mendoza (2010) y Colín Luna et al. (2013).

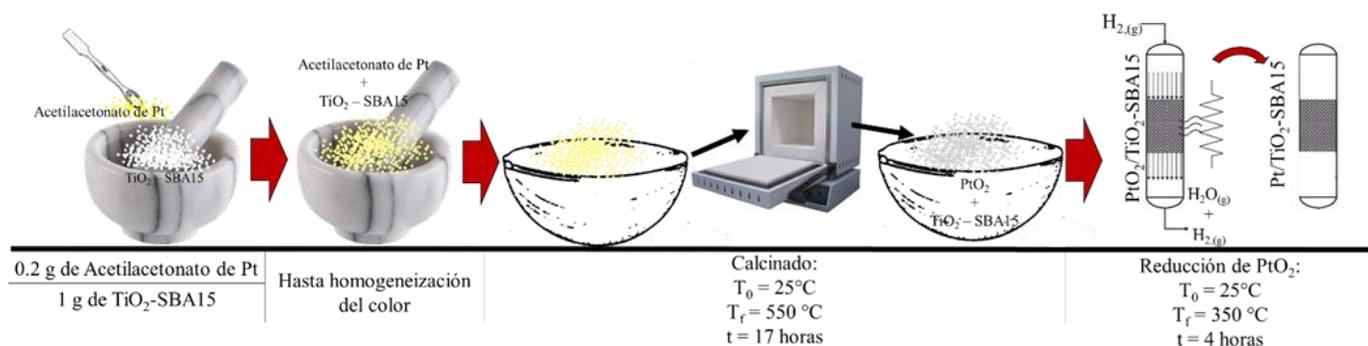


Figura 3.3 Procedimiento para la impregnación de Pt en óxidos mixtos mesoporosos para 1% peso de Pt de acuerdo con Medina Mendoza (2010) y Colín Luna et al. (2013).

A continuación se describen los análisis realizados a los fotocatalizadores sintetizados, para determinar sus propiedades texturales, estructurales y ópticas.

3.2 Caracterización del material fotocatalítico

3.2.1 Análisis del material fotocatalítico por Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La caracterización de los materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 , se llevó a cabo en un espectrómetro Lambda 35 de Perkin-Elmer. Los análisis de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por su acrónimo en inglés) se llevaron a cabo usando barridos de 200 a 800 nm. Los datos de absorbancia (ABS) y porcentaje de reflectancia (R) obtenidos en estos análisis se procesaron en un programa elaborado en Matlab para hacer el cálculo de las energías de brecha (E_g). El algoritmo consiste en realizar la búsqueda de la sección lineal que presenta el espectro, por medio de regresiones de tipo gaussiano y exponenciales, lo que permite la obtención de datos continuos y a su vez la localización de los puntos de inflexión del

espectro. Así mismo, el computo anterior se realiza para los dos métodos más comunes para estimación de energías de brecha, estos son ABS vs λ o diagrama de Tauc y α vs E o método de Kubelka-Munk.

El método del ABS vs λ consiste simplemente en el uso directo de los datos obtenidos del espectro que se obtiene del Software del equipo Lambda 35. Por otro lado, el método de Kubelka-Munk (KM) requiere del cálculo del término α y E. De acuerdo con Rao (1961) la energía del fotón absorbido por un material se calcula con la ecuación de Planck (ec. 3.1), donde h es la constante de Planck y λ que es la longitud de onda a la cual la radiación incide sobre la muestra. El término α , se define con la ecuación de KM (ec. 3.2), sin embargo, es preciso mencionar que existen otros modelos basados en KM que definen este término, de acuerdo con López et al. (2012).

$$E = hv = hc/\lambda \quad (3.1)$$

$$\alpha = (F(R) \times hv)^{1/n} \quad (3.2)$$

Sin embargo, de acuerdo con López et al. (2012), la ecuación de KM puede simplificarse a la definición 3.3, donde F(R) se define por la ecuación 3.4. Además, el término n es un coeficiente asociado con la transición electrónica que presenta la molécula de la muestra a la longitud de onda de la radiación incida y este término toma valores de 1/2, 2, 2/3 y 3, para transición electrónica permitida directa, indirecta permitida, prohibida directa y prohibida indirecta, de acuerdo con Ibrahim (2014) y López et al. (2012).

$$\alpha \sim (F(R))^{1/n} \quad (3.3)$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.4)$$

Una breve explicación del tipo de transición electrónica que presentan los semiconductores se muestra en la Figura 3.4. De acuerdo con Numai (2015), bajo la consideración que un electrón es excitado desde la cima de la banda de valencia (E_v) al fondo de la banda de conducción (E_c), un semiconductor describe una transición directa cuando E_v y E_c , están situadas en un vector de onda (\mathbf{k}) en común, cuando se tienen diferentes valores de \mathbf{k} , el semiconductor presenta un transición electrónica indirecta. Lo anterior quiere decir que el vector \mathbf{k} de los fonones es mucho mayor al de los fotones, pues las longitudes de onda atribuibles al fenómeno fonónico son mucho mayores y su energía se puede considerar despreciable, el caso de la transición indirecta las transiciones de electrones por fonones son suficientemente apreciables con las de los fotones.

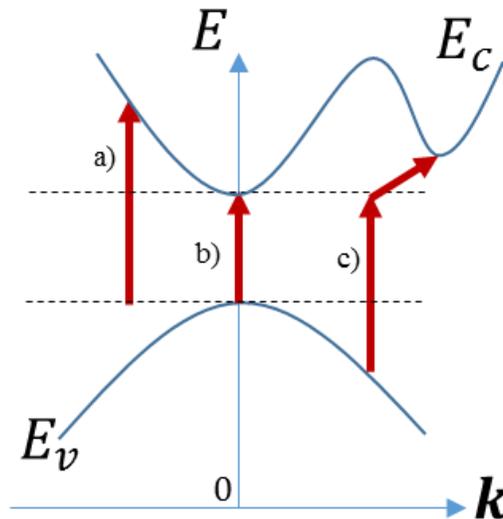


Figura 3.4 Tipos de transición electrónica presentes en un semiconductor. a) transición directa prohibida, b) directa permitida y c) indirecta, de acuerdo con López et al. (2012) y Numai (2015).

Así mismo, López et al. (2012) describe que la diferencia entre la transición prohibida directa y la permitida directa es que la última toma en cuenta el pequeño (pero finito) momentum de los fotones, desde el punto de vista de la mecánica relativista. Además, ilustra la obviedad que tanto las transiciones directa e indirecta pueden ocurrir en cualquier material. Sin embargo, se acepta que los fotocatalizadores basados en TiO_2 , presentan un transición indirecta permitida ($n=2$).

3.2.2 Análisis del material fotocatalítico por Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) se basa en la dispersión de radiación cuando un material es irradiado con rayos X, la radiación dispersada tiene una longitud de onda igual o muy cercana a la radiación incidente. De acuerdo con Guinebretière (2006), la producción de rayos X resulta del bombardeo de un objetivo metálico con electrones, los electrones son acelerados por con campo eléctrico y subsecuentemente al tener contacto con el metal pierden energía que es dispersada en forma de rayos X, que no tiene una longitud de onda específica, pero con energía no aleatorias definidas por la ecuación de Planck (ec. 3.1). Los espectrómetros usados para el análisis por DRX cuentan un monocromadores y filtros que permiten la selección de la longitud de onda a usar. Información sobre el equipamiento, teoría y aplicación de la espectrometría de rayos X se encuentra en Guinebretière (2006).

Así, el análisis del soporte de SBA-15 se llevó a cabo usando DRX de bajo ángulo que comprende un rango de 0.55 a 7.0 de 2θ . Así mismo, se realizaron análisis de alto ángulo de 5 a 70 de 2θ para la

identificación del TiO₂ y Pt. En consecuencia, el tamaño de los cristales de Pt y TiO₂ puede ser determinado mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer (ec. 3.5),

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.5)$$

Donde D_p , es la dimensión lineal de la partícula, λ es la longitud de onda incidente en la muestra, θ es el ángulo de Bragg, β es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de su máxima intensidad en radianes, y K es el factor de corrección o constante de Scherrer y depende del modo de cálculo de β , el cual toma valores 0.9 si se mide a la mitad de la altura máxima o 1.05 si el ancho se determina a partir de la división del área integrada entre la altura del pico desde la línea base. Del mismo modo, la determinación de β se realiza con la ecuación 3.6,

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (3.6)$$

Y que de acuerdo con Colín Luna (2010), β es el ancho extra debido al efecto del tamaño de partícula, de tal forma que es necesaria la sustracción del ancho de línea instrumental, β_{inst} .

3.3 Evaluación fotocatalítica

Los datos experimentales se obtuvieron partir de corridas que se llevan a cabo en el sistema de equipos ocupados en el laboratorio de análisis de procesos, las cuales llevan el siguiente orden de ejecución: i) los reactivos se depositan en el tanque de almacenamiento, ii) el fotocatalizador sintetizado es depositado dentro del fotoreactor, iii) la solución de reactivos es circulada por el fotoreactor en ausencia de luz, iv) encendido de la fuente de radiación y toma de muestras para obtener datos cinéticos de la descomposición del agente de sacrificio y del gas producido.

La evaluación fotocatalítica fue llevada a cabo en el fotorreactor ubicado en el laboratorio de Análisis de Procesos de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco. El sistema de reacción consiste en un reactor de recirculación por lotes y una fuente de luz azul oscura (BLB, por su acrónimo en inglés), este sistema se presenta en forma esquemática mediante la Figura 3.5.

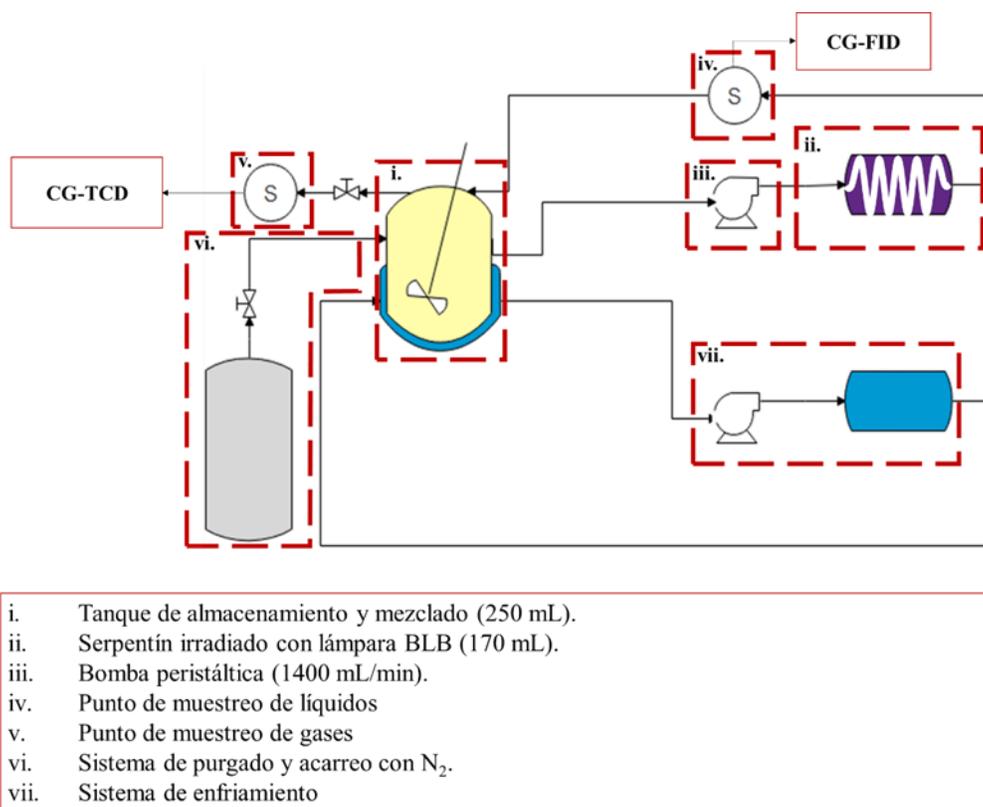


Figura 3.5 Sistema de reacción para evaluaciones fotocatalíticas del laboratorio de Análisis de Procesos, UAM-Azc.

El reactor de recirculación por lotes comprende un tanque de almacenamiento de 250 mL, un tubo de serpentín irradiado de 170 mL de vidrio pyrex y concentrador de luz UV que rodea al reactor. El flujo del sistema se controla por medio de una bomba peristáltica que proporciona un caudal de 1400 mL/min. El control de temperatura del sistema de reacción se realiza con el enchaquetado del tanque de almacenamiento y un recirculador de agua de enfriamiento. La fuente de radiación es una lámpara BLB de 30.5 Watts y pico espectral a 368 nm.

El análisis de la fase gaseosa se realizó mediante la extracción de una muestra por medio del acarreo con N₂ a un flujo de 1 mL/min que desplaza el gas producido a una bolsa cromatográfica. Posteriormente se extrajeron muestras con una Jeringa VICI A2 de 1 mL y se inyectaron al cromatógrafo, estas muestras son analizadas por el método expuesto en el apéndice B.1. La fase líquida se recogió en un punto de muestreo ubicado a la salida del serpentín antes del tanque de almacenamiento, estas muestras fueron filtradas in situ y almacenadas para su análisis posterior siguiendo el método expuesto en el apéndice B.2.

Las pruebas preliminares del sistema se llevaron a cabo tomando únicamente muestras de la fase líquida las cuales fueron analizadas usando espectrofotometría de UV-visible. La solución inicial de reacción consistió en una mezcla al 30% en volumen de glicerol grado USP (FP), los muestreos fueron realizados en un tiempo de 0 a 390 minutos de irradiación posteriores al purgado de aire del sistema.

Para la evaluación fotocatalítica se emplearon soluciones de glicerol (Glycerol Reagentplus, Sigma Aldrich), etanol absoluto (RA ACS J.T. Baker) y propilenglicol USP (FCC J.T. Baker) al 5% vol. para obtener datos cinéticos en tiempos de reacción en el rango de 0 a 300 minutos. La cuantificación y detección de las especies en fase líquida se realizó empleando cromatografía de gases equipado con un detector FID, de acuerdo con el método expuesto en el apéndice B2 y las muestras en fase gas fueron analizadas empleando cromatografía de gases y un detector TCD siguiendo el método del apéndice B1, además se realizaron pruebas para la determinación de las especies en fase líquida por medio de HPLC siguiendo varios métodos cromatográficos en un detector UV a 210 nm empleando como fase móvil soluciones acetonitrilo/agua a relaciones del 5% al 10% en vol. y flujos de 0.4 a 1.1 mL/min.

3.4 Modelado cinético

Para el desarrollo de los modelos cinéticos propuestos en este trabajo se utilizaron los datos experimentales obtenidos en las evaluaciones fotocatalíticas, con los cuales se determinó una red reaccionante o esquema de reacción, a partir de la cual se proponen modelos cinéticos. Los parámetros de los modelos cinéticos son ajustados con los datos experimentales utilizando el método de Levenberg-Marquardt para regresión no lineal de modelos multirespuesta.

3.4.1 Planteamiento de un modelo cinético

De acuerdo con Yu y Salmi (2016), en cualquier sistema catalítico, las reacciones químicas no solo deben ser consideradas, sino también los efectos de la transferencia de masa y calor; mientras los sistemas fotocatalíticos deben de considerar los efectos de la transferencia de radiación. En este sentido, los reactores de laboratorio que operan en modo diferencial, tienden a limitar los efectos de la transferencia de masa y de calor con el objetivo de obtener datos cinéticos intrínsecos. Por lo cual se presenta el siguiente análisis para la determinación de un modelo cinético intrínseco utilizando el reactor de la Figura 3.5.

Yu y Salmi (2016) y otros textos de ingeniería de reacciones, mencionan que en una partícula de catalizador poroso los reactivos deben difundirse primero a través de la película de fluido que adyace la

superficie de la partícula catalítica. Posteriormente la difusión a través de los poros de la partícula donde ocurre la quimisorción y en consecuencia la reacción en la superficie entre los reactivos. Los productos obtenidos seguirán el proceso opuesto, es decir, empezando por la desorción en la superficie y terminando con la difusión en el fluido. Así, el comportamiento de un reactivo i , que es quimisorbido en un sistema de reacción con difusión en estado transitorio se puede describir mediante la ecuación general de balance de masa para una partícula esférica de catalizador, esto es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ei} r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \rho_p r_{j,i} \quad \text{o} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ei} \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2D_{ei}}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \rho_p r_{j,i} \quad (3.7)$$

Donde C_i es la concentración de i que se difunde en el medio poroso, D_{ei} es la difusividad efectiva de la especie i dentro de la partícula catalítica, mientras que $r_{j,i}$ define la ecuación de velocidad para la descomposición del agente de sacrificio la cual, para fines prácticos, puede ser definida por la ec. 1.14, que considera la adsorción en una superficie ideal para un componente; así, ignorando la funcionalidad del pH:

$$r_j = LVRPA \frac{k_j^1 K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (3.8)$$

Por lo que la integración de la ecuación 3.7 con respecto a r , requiere de las condiciones de frontera para el radio de la partícula, dadas por las ecuaciones 3.9 y 3.10.

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; r=0 \quad (3.9)$$

$$C_i = C_i^S; r=R \quad (3.10)$$

Donde C_i^S es la concentración de i en la interface de la partícula esférica. Así mismo, la integración de la ecuación 3.7 requeriría de métodos para la integración de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden, en este caso las soluciones generalmente conducen a soluciones en términos de series de Fourier. Así, para fines prácticos, se usa la ec. 3.10 para determinar que si la partícula catalítica es muy pequeña, los efectos difusivos pueden despreciarse, esto es que $\Delta r = (R-r) \rightarrow 0$, entonces $C_i \rightarrow C_i^S$, lo cual indicaría que no existen variaciones de la concentración con el radio de la partícula de catalizador, por lo tanto los cambios de concentración de i en el tiempo pueden expresarse como:

$$\frac{dC_i}{dt} = r_{j,i} \quad (3.11)$$

Por otro lado, considerando que el flux de transferencia externa de masa entre la interface del fluido y la partícula esférica y despreciando la transferencia de masa interna:

$$N = k_{Li} A_p \rho_{cat} (C_i^B - C_i^S) \quad (3.12)$$

Donde C_i^B , es la concentración de i en la fase fluida.

Del análisis de la ecuación 3.12, se sabe que el coeficiente de transferencia de masa, k_{Li} , es función de los números adimensionales de Reynolds, Re , y de Schmidt, Sc . Así mismo, el número de Sherwood, Sh representa la relación entre la transferencia de masa convectiva y la transferencia de masa difusiva, esto para un sistema líquido-sólido es, $Sh = k_{Li} / (D / D_p) = f(Re^{1/2}, Sc^{1/3})$, en donde se presenta la funcionalidad de k_{Li} con el $Re^{1/2}$, lo cual implica que $k_{Li} A_p \rho_{cat}$ es directamente proporcional a (v/D_p) , esto es que $k_{Li} A_p \rho_{cat} \rightarrow \infty$ cuando $v \rightarrow \infty$ y $D_p \rightarrow 0$. Además, de acuerdo con Espinoza Tapia (2017), las partículas de fotocatalizadores soportados en SBA-15 presentan un volumen de $9 \times 10^7 \text{ nm}^3$, equivalente a 556 nm ($5.56 \times 10^{-5} \text{ cm}$) de diámetro equivalente de una esfera; y considerando que la velocidad de flujo en el sistema es 4420 cm/min (1400 mL/min), se puede encontrar que $v/D_p = 8.0 \times 10^7 \text{ 1/min}$, lo cual podría significar que $N / k_{Li} A_p \rho_{cat} \rightarrow 0$ y considerar $C_i^B \sim C_i^S \sim C_i$, lo que significa que la concentración en la fase fluida es aproximadamente igual a la concentración en la interface y en la superficie del catalizador.

Así mismo, de acuerdo con Moreira et al. (2011) la LVRPA exhibe la funcionalidad de la velocidad de una reacción fotocatalítica con la activación del catalizador por los fotones de luz, lo que a su vez depende de la cantidad de energía absorbida por una partícula de semiconductor. Así, la ecuación de transferencia radiativa (RTE por sus siglas en inglés) define que la variación de la intensidad de luz en función de un parámetro espacial, $s(\mathbf{x})$, y la dirección de propagación Ω . Así mismo, esta ecuación depende del coeficiente de extinción, β_λ , coeficiente de absorción, k_λ , y coeficiente de dispersión σ_λ , que son únicamente función de la concentración de catalizador, $f(C_{cat})$, y se definen por medio de $\beta_\lambda = k_\lambda + \sigma_\lambda$. Dado que, C_{cat} es constante en un sistema cerrado, entonces, se puede considerar que estos parámetros ópticos lo sean en el sistema de reacción. Así, la RTE puede ser expresada para coordenadas cartesianas como,

$$\frac{DI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -k_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega) - \sigma_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega) + \frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega) d\Omega' \quad (3.13)$$

Donde el primer termino de la derecha define la absorción en un medio con partículas suspendidas, mientras que los otros dos términos expresan la dispersión externa e interna, respectivamente. Ya que la ecuación 3.13 es el balance de radiación para placa delgada, lo cual implica una gran complejidad en la solución de esta ecuación para la geometría y configuración usada en el sistema de la Figura 3.5. Sin embargo al considerar que el sistema esta equipado con concentradores de radiación UV-visible, nos permite considerar que los fotones dispersados podrán ser absorbidos en alguna posición del fotoreactor. En este sentido, la ecuación 3.13 podría ser simplificada a la forma de la ecuación de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \times 10^{-k_{\lambda} l} \quad (3.14)$$

De acuerdo con la ecuación 3.14, la intensidad de luz puede ser considerada constante en todas las secciones de fotoreactor, lo anterior implica que la LVRPA se mantendrá constante pues es únicamente función de la intensidad de luz, así este parámetro se encontrara implícito en el parámetro cinético estimado.

3.4.2 Estimación de parámetros cinéticos

La estimación de parámetros se hace por medio de un programa modular en Fortran 90, las cuales están basadas en el método de Levenberg-Marquardt (sección 2.7). En el programa principal se leen los datos necesarios para la estimación a un modulo que describe el método de LM, "LM_ALG.f90", en donde la solución del modelo matemático es auxiliado por el modulo "SolTools.f90" que contiene el método de Runge-Kutta de 4to orden (RK4) y el método de Broyden I, además presenta el método de Gauss-Jordan para el computo de matrices inversas.

Los resultados obtenidos por el método de LM pueden enviarse a una función que realiza el análisis estadístico de la regresión. El programa se describe *grosso modo* mediante la Figura 3.6.

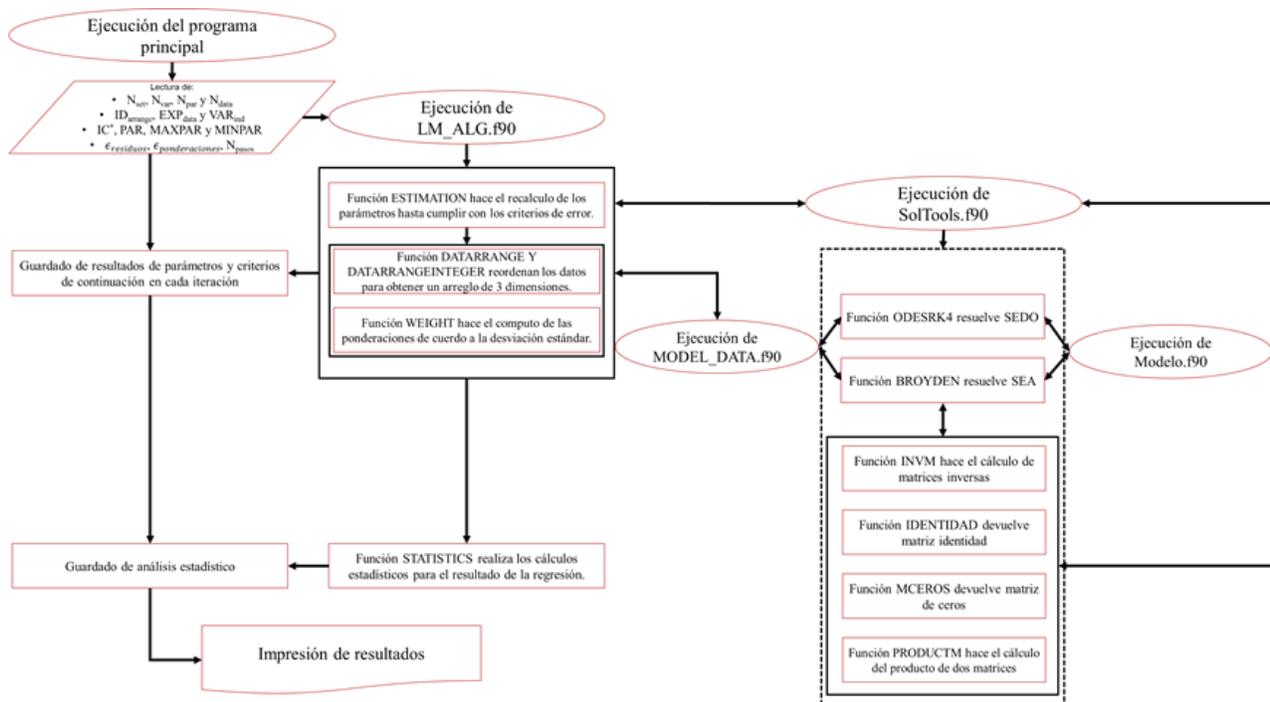


Figura 3.6 Funcionamiento del programa modular para estimación de parámetros basado en el método de Levenberg-Marquardt.

Los modelos cinéticos multirespuesta son descritos por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (SEDO), esto cuando la integración analítica es difícil de lograr y cuando no hay limitaciones de transferencia de calor y masa. Así, el modelo matemático que se requiere ajustar se describe en el módulo “Modelo.f90”, el cual interactúa SolTools.f90 que realiza la integración del modelo, las predicciones del modelo son guardadas utilizando el módulo “MODEL_DATA.f90” que ordena los datos predichos por el modelo para su uso en LM_ALG.f90. Este procedimiento es usado para el cómputo de los Jacobianos de cada variable con los parámetros y se utilizan para la aproximación del Hessiano que se utiliza en la definición del método de LM.

Los datos experimentales son introducidos al programa en formato “.csv”. Así mismo, los datos experimentales son suavizados con el objetivo de mejorar la estimación de los parámetros. En consecuencia, las ecuaciones de velocidad se plantean a partir del análisis de ciclos catalíticos y de reacción, en donde se definen las etapas limitantes de la reacción. Seguido de esta sección se presenta un caso de aplicación para la estimación de parámetros usando datos experimentales obtenidos de la literatura.

CAPÍTULO 4

4. Análisis y discusión de resultados

En esta sección se presentan los resultados de la aplicación del método de Lvenberg-Marquardt para la estimación de parámetros que se llevó a cabo usando los datos presentados por Panagiotopolou et al. (2013). El esquema de reacción para este caso se plantea a partir de las rutas de reacción propuestas por Panagiotopolou et al. (2013) y Sanwald et al. (2016), quienes trabajaron con el sistema glicerol-agua usando fotocatalizadores basados en titanía. Así mismo, el modelo cinético propuesto se realiza a partir del análisis de ciclos catalíticos y de reacción, que permite el planteamiento del modelo siguiendo el enfoque de adsorción competitiva. Mientras que los datos obtenidos en este trabajo para Pt/TiO₂-SBA-15 en los sistemas de glicerol-agua fueron analizados siguiendo el mismo procedimiento, sin embargo, los valores iniciales de los parámetros se aproximaron siguiendo valores de pseudo orden para los sistemas glicerol-agua, etanol-agua y propilenglicol-agua. Así, los parámetros que presentan los modelos cinéticos se estimaron con el método de Levenberg-Marquardt por medio del programa de Fortran 90 expuesto en el apéndice A, para esto se requiere de la elaboración de tres módulos para la lectura de datos experimentales, lectura del modelo propuesto y para la obtención de datos predichos por el modelo.

Además, se presentan los resultados de los análisis de los materiales evaluados en este trabajo por DRS y DRX, a excepción de la SBA-15, el cual no fue evaluado, pues sus propiedades ópticas no presentan actividad fotocatalítica en la región UV que emite la lámpara BLB usada. Los resultados del análisis fueron procesados siguiendo los procedimientos expuestos en la sección anterior, con lo cual se permitió la estimación de la E_g por los métodos de KM y Tauc, además de la estimación del diámetro de partícula de Pt y TiO₂ mediante la ecuación de Scherrer.

4.1 Estimación de parámetro: usando datos de la literatura

Panagiotopoulou, et al. (2013) reportarán datos experimentales de la descomposición fotocatalítica o reformado fotocatalítico para el sistema glicerol-agua usando un fotocatalizador de Pt-TiO₂, sus datos obtenidos se utilizarán para proponer un esquema de reacción y proponer un modelo cinético empleando la metodología propuesta.

Los datos publicados por Panagiotopoulou et al. (2013) se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Datos experimentales obtenidos por Panagiotopoulou et al. (2013) para obtención de H₂ por fotocatalisis heterogénea con Pt-TiO₂ y glicerol como agente de sacrificio.
Especies presentes en el sistema de reacción

Tiempo de reacción	Glicerol (G-ol)	Acetol (A-ol)	Acetaldehído (A-do)	Metanol (M-ol)	Etanol (E-ol)	CO ₂	H ₂
h	mmol						
0	1.2	0	0	0	0	0.00	0.00
5	0.94	0.38	0.164	0.15	0.013	0.14	0.66
10	0.74	0.45	0.82	0.18	0.45	0.31	1.21
15	0.67	0.49	0.214	0.25	0.055	0.48	1.68
30	0.36	0.32	0.212	0.315	0.058	1.00	3.05
50	0.23	0.31	0.18	0.34	0.087	1.59	4.66
60	0.11	0.28	0.16	0.36	0.1	1.84	5.29
80	0.051	0.13	0.15	0.4	0.18	2.21	6.24

Estos datos presentan gran información sobre el seguimiento del glicerol, así como los subproductos de su degradación. Uno de los primeros análisis a realizar al ajustar un modelo cinético multirespuesta es analizar los datos por medio del balance de materia, el cual se lleva a cabo mediante el cálculo de los residuales de carbono y de masa que se calculan en forma porcentual con las ecuaciones 4.1 y 4.2. Con base en lo anterior, se puede estimar la desviación que tendrá el modelo con los datos experimentales.

$$\%Residual_{Carbono,t_j} = \frac{\sum_{i=1} Carbono_{i,t_j}}{Carbono_{t=0}} \times 100\% \quad (4.1)$$

$$\%Residual_{masa,t_j} = \frac{\sum_{i=1} masa_{i,t_j}}{masa_{t=0}} \times 100\% \quad (4.2)$$

Para i-especies y j-datos de tiempo en los que haya datos de i.

Aplicando las ecuaciones 4.1 y 4.2 a los datos expuestos por Panagiotopoulou et al. (2013) se determinó los porcentajes porcentuales de los residuales de carbono y de masa los cuales se muestran en la la Figura 4.1.

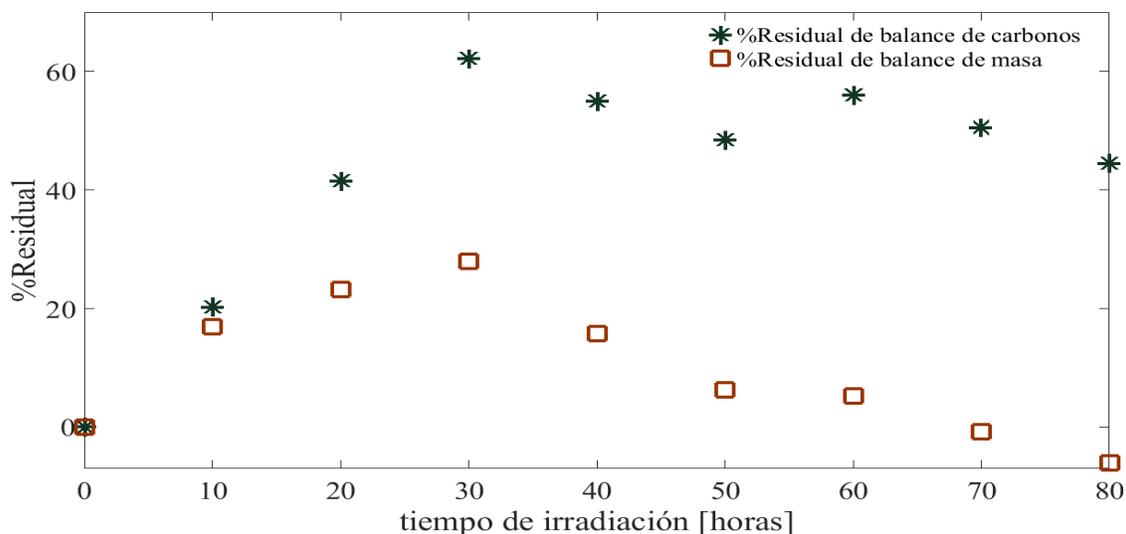


Figura 4.1 Porcentual de residuales de carbono y masa para los datos de presentados en Panagiotopoulou et al. (2013).

De acuerdo con la Figura 4.1, se presentan residuales de masa y carbono de entre 28.0% y 62.2%, respectivamente. Esto implica que el modelo presentará grandes residuales cuadrados (refiriendo a la ecuación 1.19) para los datos con residuales altos de masa y carbono. Esto se debe a que los modelos cinéticos multirespuesta se basan en balances de materia con reacción química y en este caso de un sistema por lotes, por lo que la cantidad de materia se debe conservar para cada dato predicho.

De acuerdo con Escobedo et al. (2016), Panagiotopoulou et al. (2013) e Ibadurrohman et al. (2013) las moléculas orgánicas interactúan con los radicales formados por la foto inducción de una carga positiva y una carga negativa, hueco y electrón. Los radicales libres son especies altamente reactivas y mineralizan la molécula orgánica hasta CO_2 y H_2O , así mismo la descomposición fotocatalítica (PCD) de la molécula orgánica produce en varias de sus etapas H_2 , así la secuencia de reacciones presentes en la PCD de glicerol deben seguir reacciones de deshidratación, deshidrogenación y rompimiento de enlace carbono-carbono, de acuerdo con los reportado por Panagioutopolou et al. (2013) y Sanwald et al. (2016). Esto se puede esquematizar mediante la Figura 4.2.

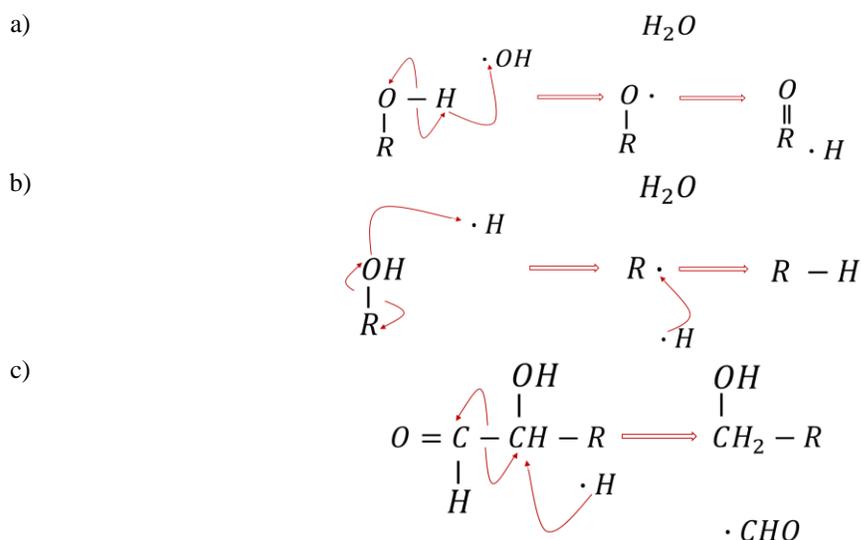


Figura 4.2 Reacciones presentes en la PCD de una molécula orgánica basadas en la interacción con radicales de la PWS a) Deshidrogenación, b) Deshidratación, c) Rompimiento de enlace C-C.

Con base en lo anterior, las reacciones que se llevarían a cabo en este tipo de sistemas usando fotocatalizadores basados en TiO_2 son deshidrogenación, deshidratación y ruptura de enlaces carbono-carbono. Siguiendo las reacciones anteriores es posible establecer un esquema de reacción que incluya la formación de la especie cuantificadas y detectadas por Panagiotopoulou et al. (2013), esto se presenta mediante la Figura 4.3.

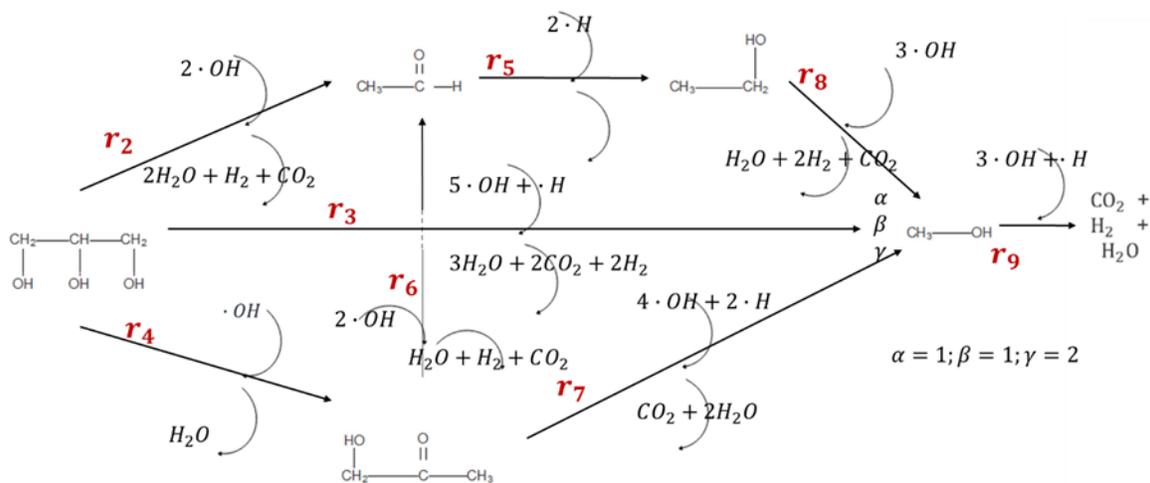


Figura 4.3 Esquema de reacción para la PCD de glicerol planteado con las observaciones de Panagiotopoulou et al. (2013).

Además, tomando en cuenta que los $\cdot H$ formados en la PWS no participan en la PCD, sino que los $\cdot H$ formados en la PCD reaccionan para la degradación de la molécula orgánica y en la formación de H_2 . Como consecuencia de lo anterior se propone el esquema de reacción para la hidrólisis fotocatalítica (PWS) de la Figura 4.4.

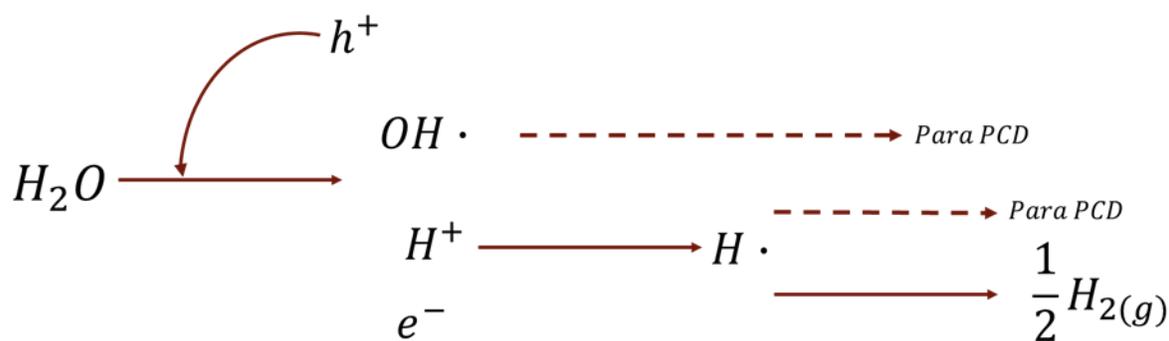


Figura 4.4 Esquema de reacción para la PWS, considerando el uso de radicales hidrógeno en la PCD.

Consideraciones para el esquema de reacción propuesto (Figura 4.3 y 4.4):

1. Un solo tipo de sitio activo, α .
2. Los procesos de adsorción y desorción son etapas dinámicas en estado de equilibrio.
3. La concentración de agua se mantiene constante, lo que implica que el agua no compite por los sitios activos en el material catalítico y la competencia de sitios activos solo es por los productos de la PCD de glicerol.
4. Los radicales $\cdot H$ y $\cdot OH$ participa en la descomposición de la molécula orgánica y son especies que se forman en la fase fluida.
5. El hueco generado tras la separación del electrón de la capa de valencia, no tiene interacción directa con la molécula orgánica esto es, que la descomposición de la molécula orgánica solo se lleva a cabo por los radicales libres es decir, se sigue un mecanismo de PCD indirecto de acuerdo con Ollis et al.(2005).
6. No hay irreversibilidad en las reacciones presentes en el esquema de reacción.
7. El agua producida en la PCD es una especie que se forma en la fase fluida, esto se puede esquematizar mediante la Figura 4.5.

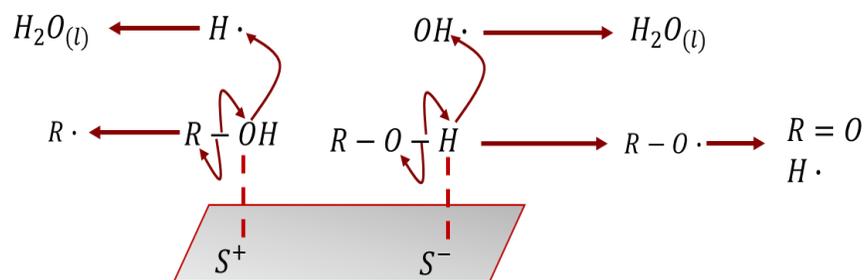


Figura 4.5 Formación de agua en fase fluida por la PCD de algún compuesto orgánico con grupos hidroxilo.

8. Los datos experimentales se obtuvieron en reactores que operan en regimenes para limitar los efectos de transferencia de masa. Además, el reactor opera en condiciones de mezclado ideal, por lo que hay homogeneidad en el sistema y se pueden despreciar efectos de variación espacial.

Usando las consideraciones anteriores y los esquemas de reacción de las Figuras 4.4 y 4.5, se pueden establecer los ciclos de reacción y ciclos catalíticos mediante el análisis de Horiuti y siguiendo el procedimiento mostrado por García-Martínez et al. (2012) y Yu et al. (2016). El análisis se resume en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Ciclos catalíticos y de reacción presentes en la PCD de glicerol acoplados a la PWS.

Pasos elementales de reacción	Número estequiométrico								
	Reacción global								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
1. $H_2O + \alpha \rightarrow H_2O \cdot \alpha$	1	0	5	-1	2	2	4	4	3
2. $H_2O \cdot \alpha \rightarrow H^+ + OH \cdot \alpha$	1	2	5	0	2	2	4	4	3
3. $H^+ + e_{cb}^- \rightarrow \cdot H$	1	2	4	0	2	2	2	4	2
4. $OH \cdot \alpha + h_{vb}^+ \rightarrow OH + \alpha$	1	2	5	0	2	2	4	4	3
5. $\cdot H \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	1	2	4	0	0	2	2	4	2
6. $C_3H_8O_3 + \alpha \rightarrow C_3H_8O_3 \cdot \alpha$	0	1	1	1	0	0	0	0	0
7. $C_3H_6O_2 + \alpha \rightarrow C_3H_6O_2 \cdot \alpha$	0	0	0	-1	0	1	1	0	0
8. $C_2H_4O + \alpha \rightarrow C_2H_4O \cdot \alpha$	0	-1	0	0	1	-1	0	0	0
9. $C_2H_6O + \alpha \rightarrow C_2H_6O \cdot \alpha$	0	0	0	0	-1	0	0	1	0
10. $CH_4O + \alpha \rightarrow CH_4O \cdot \alpha$	0	0	-1	0	0	0	-2	-1	1
11. $CO_2 + \alpha \rightarrow CO_2 \cdot \alpha$	0	-1	-2	0	0	-1	-1	-1	-1
12. $C_3H_8O_3 \cdot \alpha + 2 \cdot OH + 3 \alpha \rightarrow C_2H_4O \cdot \alpha + 2H_2O \cdot \alpha + CO_2 \cdot \alpha + H_2$	0	1	0	0	0	0	0	0	0
13. $C_3H_8O_3 \cdot \alpha + 5 \cdot OH + \cdot H + 5 \alpha \rightarrow CH_4O \cdot \alpha + 3H_2O \cdot \alpha + 2H_2 + 2CO_2 \cdot \alpha$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
14. $C_3H_8O_3 \cdot \alpha + \alpha \rightarrow C_3H_6O_2 \cdot \alpha + H_2O \cdot \alpha$	0	0	0	1	0	0	0	0	0
15. $C_2H_4O \cdot \alpha + 2 \cdot H \rightarrow C_2H_6O \cdot \alpha + 2 \cdot OH$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
16. $C_3H_6O_2 \cdot \alpha + 2 \cdot OH + 2 \alpha \rightarrow C_2H_4O \cdot \alpha + H_2O \cdot \alpha + CO_2 \cdot \alpha + H_2$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
17. $C_3H_6O_2 \cdot \alpha + 4 \cdot OH + 2 \cdot H + 4 \alpha \rightarrow 2CH_4O \cdot \alpha + CO_2 \cdot \alpha + 2H_2O \cdot \alpha$	0	0	0	0	0	0	1	0	0
18. $C_2H_6O \cdot \alpha + 4 \cdot OH + 2 \alpha \rightarrow CH_4O \cdot \alpha + 2H_2O \cdot \alpha + CO_2 \cdot \alpha + H_2$	0	0	0	0	0	0	0	1	0

19.	$\text{CH}_4\text{O} \cdot \alpha + 3 \cdot \text{OH} + \cdot \text{H} + 2 \alpha \rightarrow \text{CO}_2 \cdot \alpha + 2\text{H}_2\text{O} \cdot \alpha + 2\text{H}_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Reacciones globales										
a.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot \text{H} + \cdot \text{OH}$	1	2	5	0	2	2	4	4	3
b.	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0	1	0	0	0	0	0	0	0
c.	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 5 \cdot \text{OH} + \cdot \text{H} \rightarrow \text{CH}_4\text{O} + 2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
d.	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0
e.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2 \cdot \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0
f.	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + 2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0	0	0	0	0	1	0	0	0
g.	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + 4 \cdot \text{OH} + 2 \cdot \text{H} \rightarrow 2\text{CH}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	0	0	0	0	0	0	1	0	0
h.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 4 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_4\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	0	0	0	1	0
i.	$\text{CH}_4\text{O} + 3 \cdot \text{OH} + \cdot \text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	1

De la misma manera, la fracción de sitios activos vacantes se expresa con la ecuación 4.3, que considera las especies cuantificadas por Panagiotopoulou et al. (2013).

$$\theta_{al} = \frac{1}{1 + \sum_i K_i' N_i} \quad (4.3)$$

Así mismo, las ecuaciones de velocidad se describen por las ecuaciones 4.4 a 4.12.

$$r_1 = k_1'' \quad (4.4)$$

$$r_2 = k_2'' N_{\text{glicerol}} \theta_{al} \quad (4.5)$$

$$r_3 = k_3'' N_{\text{glicerol}} \theta_{al} \quad (4.6)$$

$$r_4 = k_4'' N_{\text{glicerol}} \theta_{al} \quad (4.7)$$

$$r_5 = k_5'' N_{\text{acetaldehido}} \theta_{al} \quad (4.8)$$

$$r_6 = k_6'' N_{\text{acetol}} \theta_{al} \quad (4.9)$$

$$r_7 = k_7'' N_{\text{acetol}} \theta_{al} \quad (4.10)$$

$$r_8 = k_8'' N_{\text{etanol}} \theta_{al} \quad (4.11)$$

$$r_9 = k_9'' N_{\text{metanol}} \theta_{al} \quad (4.12)$$

donde k_j'' es una constante cinética aparente que agrupa W_{irr} , V , k_j , K_i para j reacciones e i especies presentes en la reacción y k_1'' agrupa la concentración del agua, por lo que esta expresada en mmol $\text{H}_2\text{O}/\text{h}$.

Los balances molares para cada especie presente en las reacciones globales de la Tabla 4.2 permiten obtener el SODE descrito por las ecuaciones 4.13 a 4.20.

$$\frac{dN_{\text{glicerol}}}{dt} = -r_2 - r_3 - r_4 \quad (4.13)$$

$$\frac{dN_{\text{acetaldehido}}}{dt} = r_2 + r_6 - r_5 \quad (4.14)$$

$$\frac{dN_{\text{acetol}}}{dt} = r_4 - r_6 - r_7 \quad (4.15)$$

$$\frac{dN_{\text{etanol}}}{dt} = r_5 - r_8 \quad (4.16)$$

$$\frac{dN_{\text{metanol}}}{dt} = r_8 + r_3 + 2r_7 - r_9 \quad (4.17)$$

$$\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = r_2 + r_8 + 2r_3 + r_6 + r_7 + r_9 \quad (4.18)$$

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \approx 0 \quad (4.19)$$

De acuerdo con Escobedo et al. (2016), es necesario considerar la formación de H₂ por la interacción de los iones hidronio con los electrones formados en la banda de conducción, esto se puede realizar mediante la adición de una constante que representa la formación de H₂ por hidrólisis del agua, la cual corresponde al término r₁.

$$\frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} = r_2 + 2r_8 + 2r_3 + r_6 + 2r_9 + r_1 \quad (4.20)$$

Utilizando las ecuaciones y los procedimientos expuestos anteriormente, se pueden estimar los parámetros cinéticos y de adsorción del modelo, usando valores comunes para parámetros de adsorción en materiales fotocatalíticos basados en titanía, como los expuestos por Clarizia, et al. (2016), Matthews (1998) y Escobedo et al. (2016), se muestran en la Tabla 4.3. Estos parámetros pueden utilizarse como parámetros iniciales en el método de LM, es posible que estos parámetros cambien debido a que regularmente son estimados utilizando soluciones con el componente puro, es decir, no se contempla la competitividad en la dascorción de los demás componentes.

Tabla 4.3 Parámetros de adsorción reportados en la literatura para compuestos presentes en la PCD de glicerol.

Parámetro	Valor	Referencia
K _{glicerol} ⁼	12.87 L/mol	Clarizia et al. (2016)
K _{metanol} ⁼	0.014 +/- 0.002 L/mg	Matthews (1998)
K _{etanol} ⁼	1.427 L/mol	Escobedo et al. (2016)

Así, los parámetros de adsorción faltantes y los parámetros cinéticos pueden iniciar la estimación con algún valor esté dentro del orden de magnitud de los valores comunes reportados en la literatura. Por lo que utilizando los programas expuestos en el apéndice A y parámetros iniciales de adsorción expuestos en la Tabla 4.3, se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos de la estimación de parámetros usando el método de Levenberg-Marquardt.

Parámetros cinéticos [1/ h]	Parámetros de adsorción [1/mmol]
$k_1''=4.5974 \times 10^{-2} **$	$K'_{\text{glicerol}}=17.55 \times 10^{-2}$
$k_2''=0.019165 \times 10^{-2}$	$K'_{\text{acetol}}=10.01 \times 10^{-2}$
$k_3''=1.6562 \times 10^{-2}$	$K'_{\text{acetaldehido}}=30.62 \times 10^{-2}$
$k_4''=1.1710 \times 10^{-2}$	$K'_{\text{etanol}}=2.621 \times 10^{-2}$
$k_5''=2.5466 \times 10^{-2}$	$K'_{\text{metanol}}=0.7697 \times 10^{-2}$
$k_6''=1.9440 \times 10^{-2}$	
$k_7''=3.7194 \times 10^{-10}$	
$k_8''=15.532 \times 10^{-2}$	
$k_9''=32.659 \times 10^{-2}$	

** [=] mmol / h

De acuerdo con la simulación, el modelo sigue la tendencia de la reacción, sin embargo, el ajuste no se considera aceptable, esto se debe a la falta de datos observados, puesto que de acuerdo con el balance de materia en forma de carbonos y de masa presenta residuales de 29% y 62%, respectivamente. Así mismo, los parámetros cinéticos estimados permiten concluir que usando fotocatalizadores de Pt-TiO₂ la PCD de glicerol tiene una mayor tendencia a la formación de metanol, mientras que la formación de metanol por medio de la PCD de etanol es ocho órdenes de magnitud mayor a la obtenida por la PCD de acetol, la cual tiene preferencia a la formación de acetaldehído. Además, se observa que la degradación de metanol presenta el parámetro cinético con el valor más alto, esto se puede describir mediante el siguiente orden: $k_9'' > k_8'' > k_5'' > k_6'' > k_3'' > k_4'' > k_2'' \gg k_7''$, para los parámetros que describen la PCD del glicerol y sus intermediarios.

Con los parámetros anteriores y aplicando RK4 para la integración del modelo cinético descrito por las ecuaciones 4.13 a 4.20, se obtienen las predicciones del modelo siguiendo las condiciones iniciales de la Tabla 4.1 al tiempo de irradiación de 0 horas. Las predicciones obtenidas son mostradas en la Figura 4.6, en donde se comparan con los datos experimentales, la cual no permite concluir que el ajuste el satisfactorio para glicerol, CO₂ e H₂, como se muestra en la Figura 4.6 a). Sin embargo, se observa en la

Figura 4.6 b) que las predicciones de las especies intermediarias solo siguen la tendencia de los datos experimentales.

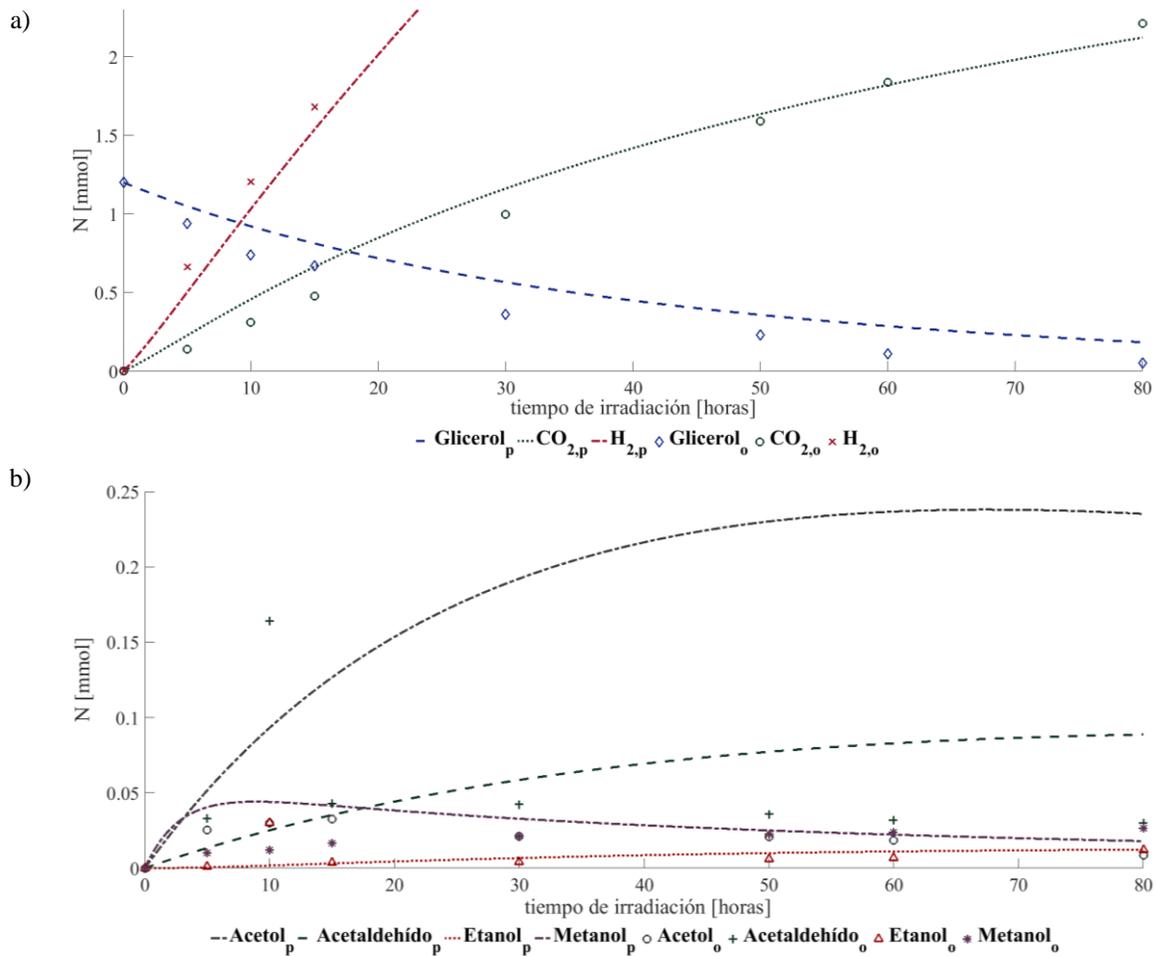


Figura 4.6 Simulación del modelo cinético de las ecuaciones 4.13 a 4.20 usando los parámetros de la tabla 4.4.

Así, con los parámetros estimados, se obtiene la matriz de correlación mostrada en la Tabla 4.5 que expone que el parámetro incluido al balance de moles de H₂ que describe la contribución de la formación de H₂, ecuación (4.4), no tiene gran correlación con los demás parámetros, esto es de esperarse, puesto que la formación de H₂ por la hidrólisis del agua puede considerarse como un proceso independiente, sin embargo esto solo es válido cuando hay la suficiente concentración de componentes orgánicos de sacrificio que inhiban la recombinación del par electrón hueco. Así mismo, se muestra que el parámetro K'_{glicerol} tiene la mayor correlación con los parámetros cinéticos k_j'' , esto quiere decir que el modelo es mas sensible con la cantidad de glicerol que con la de los demás componentes.

Tabla 4.5 Matriz de correlación de los parámetros estimados para la PCD de glicerol acoplada a la PWS.

PARAMETROS													
k_1''	k_2''	k_3''	k_4''	k_5''	k_6''	k_7''	k_8''	k_9''	K'_{glicerol}	K'_{acetol}	$K'_{\text{acetaldehido}}$	K'_{etanol}	K'_{metanol}
1.00	0.09	0.08	0.08	0.05	0.05	0.13	0.05	0.08	0.08	0.00	0.04	-0.02	0.00
0.09	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.90	0.95	-0.86	-0.68
0.08	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.90	0.95	-0.86	-0.69
0.08	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.90	0.95	-0.86	-0.69
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.90	0.95	-0.86	-0.69
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	-0.91	0.95	-0.86	-0.69
0.13	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	-0.89	0.95	-0.85	-0.68
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	-0.90	0.95	-0.86	-0.69
0.08	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.90	0.95	-0.86	-0.69
0.08	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.91	0.96	-0.87	-0.70
0.00	-0.90	-0.90	-0.90	-0.90	-0.91	-0.89	-0.90	-0.90	-0.91	1.00	-0.99	0.99	0.89
0.04	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	-0.99	1.00	-0.97	-0.86
-0.02	-0.86	-0.86	-0.86	-0.86	-0.86	-0.85	-0.86	-0.86	-0.87	0.99	-0.97	1.00	0.95
0.00	-0.68	-0.69	-0.69	-0.69	-0.69	-0.68	-0.69	-0.69	-0.70	0.89	-0.86	0.95	1.00

Así, la Tabla 4.5 nos permite concluir que el modelo cinético planteado describirá la PCD de glicerol, sin embargo, debido a la alta correlación de los parámetros que describen la PCD, es posible que el modelo no pueda predecir correctamente la evolución de degradación de alguno de los componentes intermediarios cuando no haya presencia de glicerol al inicio de la reacción, es decir, el modelo solo funcionara para describir el sistema glicerol-agua. Además, con el objetivo de expresar los parámetros obtenidos en su forma independiente de la masa de catalizador, ya que, esto nos permite tener valores comparables para estudios futuros; la Tabla 4.6 contiene los parámetros estimados anteriormente expresados en unidades comunes para este tipo de parámetros.

Tabla 4.6 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para la PCD de glicerol usando Pt-TiO₂

Parámetro, j	k_j	k_j^*	k_j^{**}
	mol / g _{cat} h	mol / L h	L / g _{cat} h
1	5.74×10^{-4}	7.65×10^{-4}	
2	1.72×10^0	2.29×10^0	1.83×10^{-3}
3	1.10×10^1	1.46×10^1	1.17×10^{-2}
4	6.88×10^0	9.17×10^0	7.33×10^{-3}
5	1.49×10^0	1.99×10^0	1.68×10^{-2}

6	1.80×10^{-1}	2.40×10^{-1}	5.49×10^{-3}
7	6.45×10^{-2}	8.60×10^{-2}	1.97×10^{-3}
8	1.97×10^2	2.63×10^2	1.18×10^{-1}
9	3.05×10^3	4.06×10^3	2.62×10^{-1}
Parámetro, i	K_i L / mol		
Glicerol	1.07×10^{-3}		
Acetol	3.06×10^{-2}		
Acetaldehído	1.13×10^{-2}		
Etanol	6.00×10^{-4}		
Metanol	8.61×10^{-5}		
• $k_j^* = k_j'' / K_{\text{glicerol}}$	• $k_j^{**} = k_j'' V_{\text{liq}} / W_{\text{irr}}$		
• $k_j = k_j^* V_{\text{liq}} / W_{\text{irr}}$			

En consecuencia, los parámetros mostrados en la tabla anterior permite la comparación con los del modelo cinético que describe la PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15, que se presenta en las secciones siguientes.

4.2 Evaluación fotocatalítica

Los resultados del análisis de las muestras obtenidas en la evaluación fotocatalítica preliminar para el catalizador de Pt-TiO₂/SBA-15 se presentan en la Figura 4.7. El análisis se realizó en un espectrofotómetro Lambda 35 de Perkin-Elmer, las muestras fueron depositadas en celdas de cuarzo siguiendo el procedimiento de muestreo de la sección 4.

De las Figuras 4.7 y 4.8 se observa la evolución del espectro de absorción para distintos tiempos de reacción, lo cual indica la descomposición fotocatalítica de la molécula orgánica, permitiendo determinar la existencia de reacción química en el sistema. El decaimiento y aumento de los picos de absorción son contribuidos a la formación de especies que contienen los mismos grupos funcionales que el agente de sacrificio.

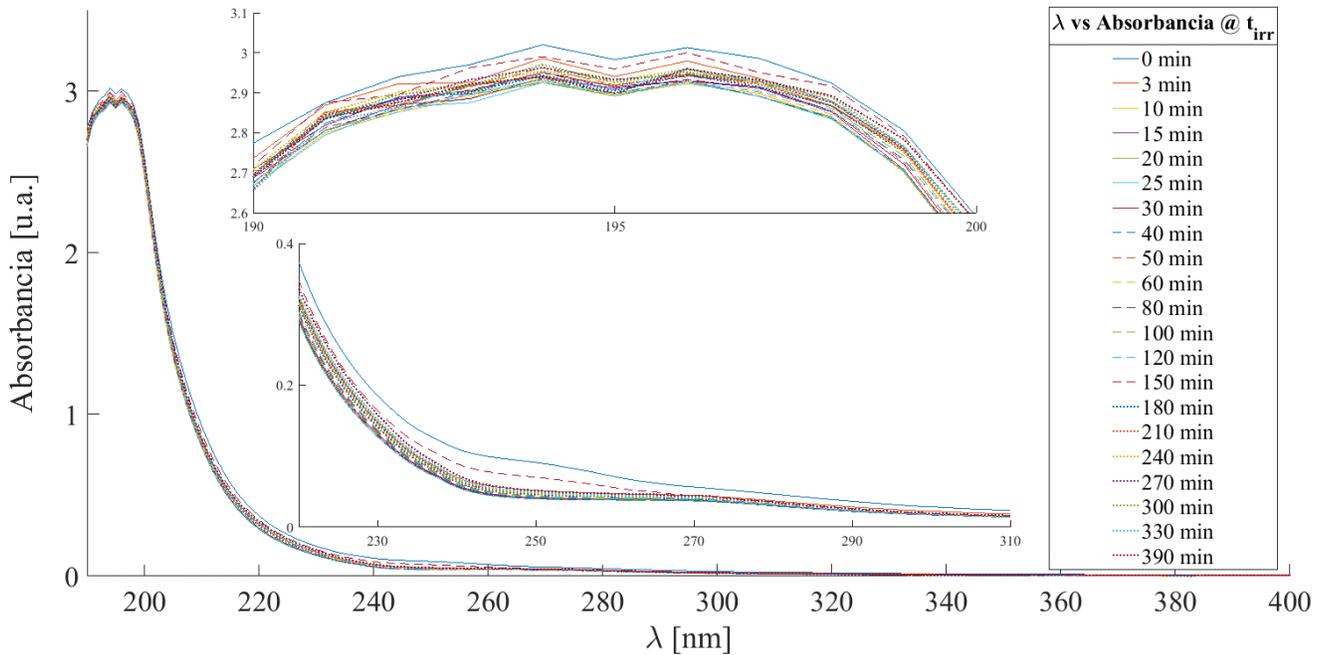


Figura 4.7 PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15 seguida por espectrofotometría UV-visible.

Así mismo, en la Figura 4.8 se muestra la evolución de la absorción en la longitud de onda máxima, $\lambda_{\max} = 197 \text{ nm}$, en donde se observa un rápido decaimiento de la absorción, sin embargo, posteriormente se presenta un incremento en la absorción que nos permite inferir que existe formación de componentes con grupos funcionales similares a los del glicerol, e.g. metanol, etanol, propanol. Lo cual es común en sistemas fotocatalíticos, pues el agente de sacrificio tiende a degradarse a compuestos más sencillos.

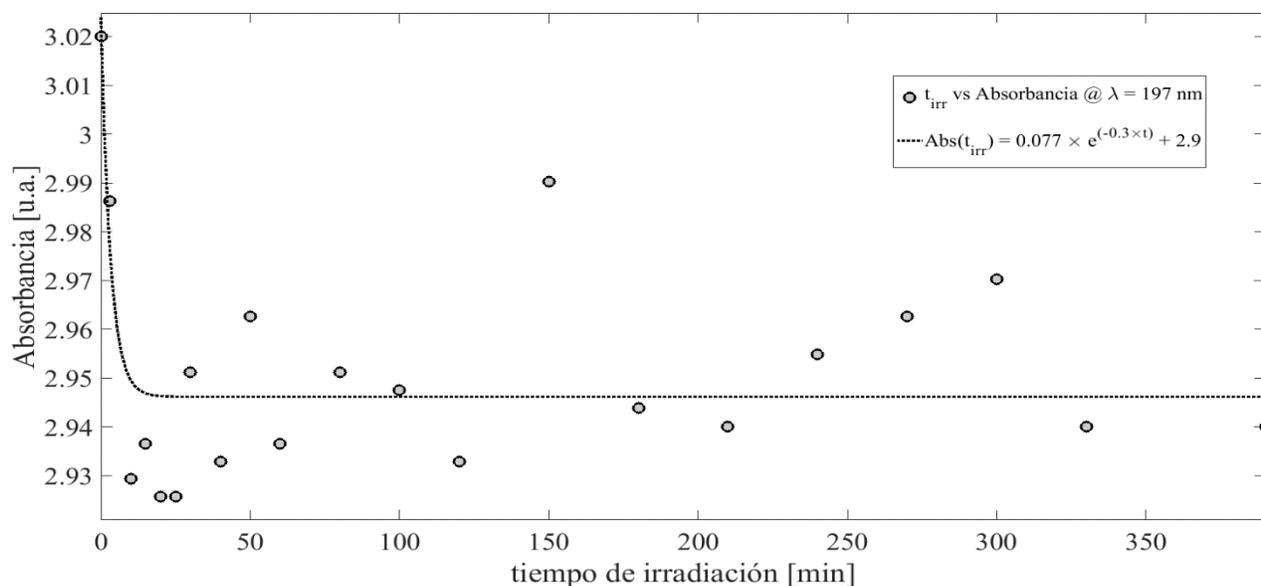


Figura 4.8 PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15 seguida por espectrofotometría UV en el punto de absorbancia máxima ($\lambda_{\text{max.}} = 197 \text{ nm}$).

Además, se realizaron pruebas a diferentes flujos de bombeo con diferentes catalizadores, de los cuales se obtuvieron muestras que se obtuvieron espectros de absorción UV-visible que se presentan en la Figura 4.13.

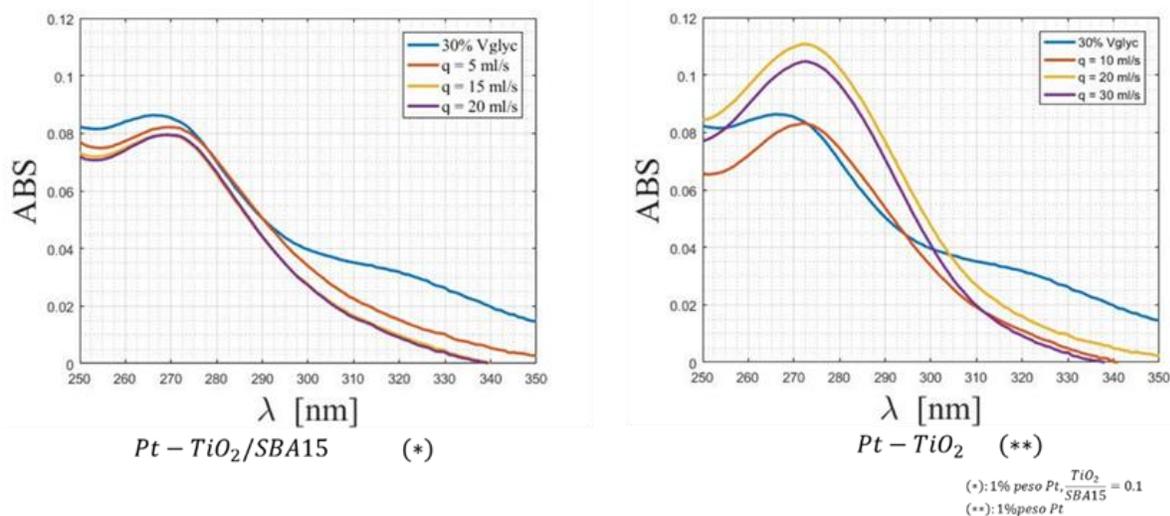


Figura 4.9 Espectro UV-vis de muestras líquidas de reacción a diferentes flujos de bomba.

De la Figura 4.13 se observa el desplazamiento de las bandas de absorción que son atribuibles a los grupos carbonilo, lo cual indica la formación de subproductos que contienen este grupo funcional, i.e. ácido acético, acetona y acetol.

Producción de H₂

La evaluación de tres materiales se llevó a cabo para la producción de H₂. Las muestras gaseosas fueron caracterizadas siguiendo el procedimiento del capítulo 3. La comparación de estos resultados considera la ecuación 4.21.



Donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos y C_xH_yO_z es la molécula orgánica con la cual se evaluó el fotocatalizador. Así, el modelo de primer pseudo-orden ocupado para la comparación de la constante cinética aparente se describe mediante la ecuación 4.21 y 4.22 para la producción de H₂ y CO₂.

$$N_{H_2} = f(t) = c \left(e^{N_{C_xH_yO_z,0} \cdot -k_{ap,H_2} \cdot t} - N_{C_xH_yO_z,0} \right) \quad (4.22)$$

$$N_{CO_2} = f(t) = d \left(e^{N_{C_xH_yO_z,0} \cdot -k_{ap,CO_2} \cdot t} - N_{C_xH_yO_z,0} \right) \quad (4.23)$$

Las constantes cinéticas aparentes se determinaron mediante la linealización de las ecuaciones 4.21 y 4.22, los resultados para H₂ y CO₂ se presentan en forma gráfica en las Figuras 4.10 a 4.12. Así, la Figura 4.10 ilustra que la velocidad de producción de H₂ con la incorporación de Pt en TiO₂-SBA-15 es un orden magnitud mayor, esto es de esperarse ya que es bien sabido que la incorporación de un metal noble disminuye la recombinación del par electrón-hueco. Así mismo, la velocidad de producción de CO₂ es nula en la evaluación del fotocatalizador de TiO₂-SBA-15, esto se puede interpretar en una baja velocidad de PCD del agente de sacrificio en comparación con el fotocatalizador con Pt incorporado. Sin embargo, la velocidad de generación de CO₂ es un orden de magnitud mayor con relación a la de H₂, esto puede deberse a que el fotocatalizador de Pt/TiO₂-SBA-15 tiene mayor selectividad para rutas de reacción que producen más CO₂.

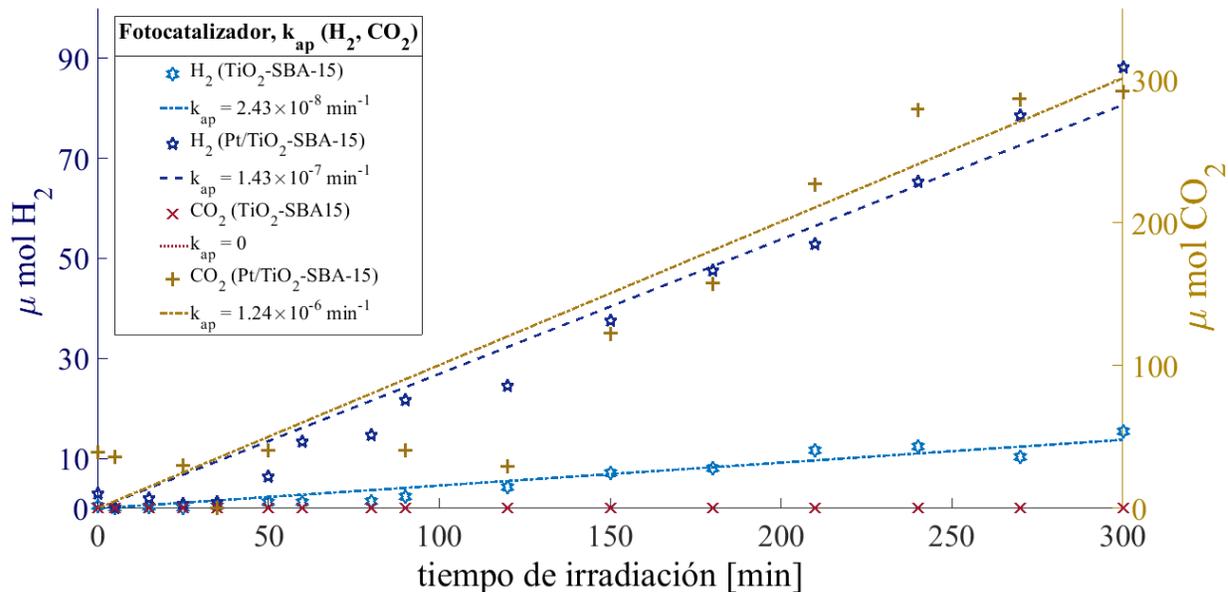


Figura 4.10 Cantidad de H₂ y CO₂ producido en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO₂-SBA-15 y TiO₂-SBA15 usando glicerol como agente de sacrificio al 5% vol.

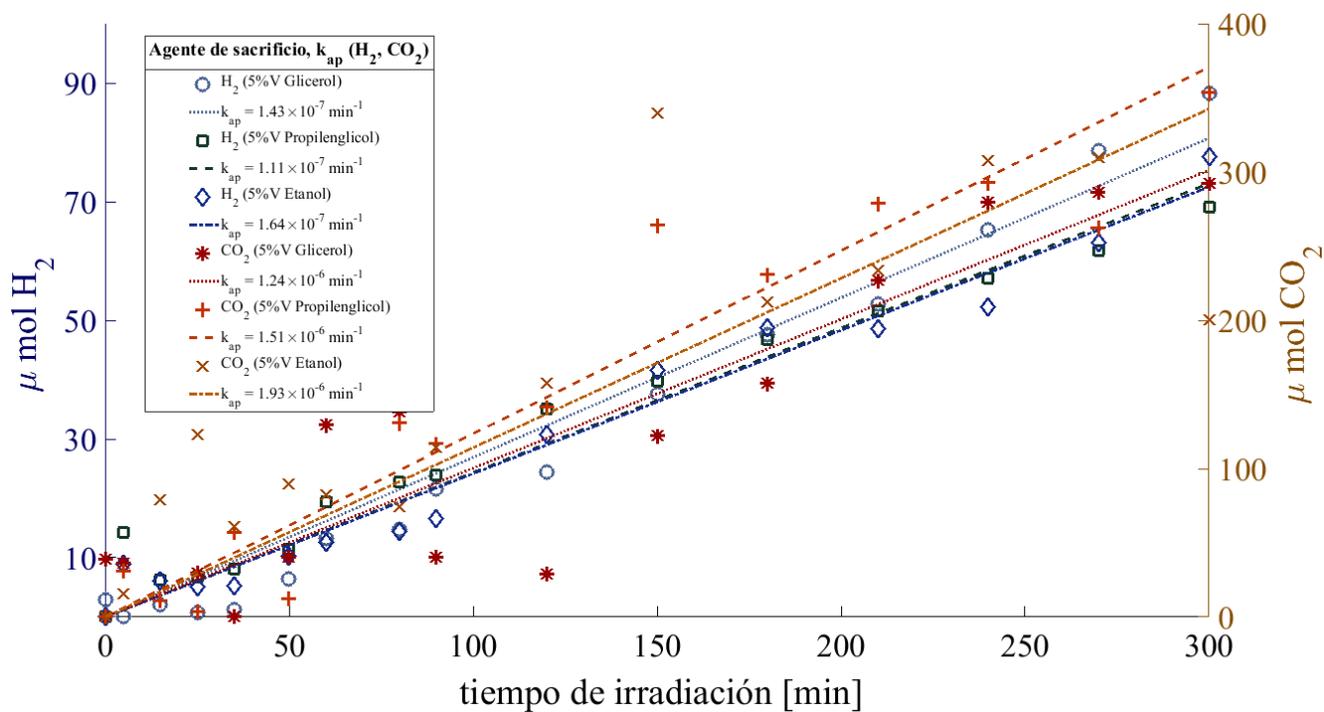


Figura 4.11 Cantidad de H₂ y CO₂ producido en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO₂-SBA-15 usando glicerol, propilenglicol y etanol como agente de sacrificio al 5% vol.

La Figura 4.11 presenta la velocidad de reacción de producción de H₂ usando el fotocatalizador de Pt/TiO₂-SBA-15 usando glicerol, propilenglicol y etanol como agentes de sacrificio. La evaluación con los agentes de sacrificio de etanol, propilenglicol y glicerol muestran el mismo orden de magnitud en la

rapidez con la que se forma H_2 y CO_2 , sin embargo, la velocidad de producción de H_2 es mayor cuando se usa etanol en comparación con la de glicerol que a comparación con propilenglicol, así, el efecto del agente de sacrificio en la rapidez de formación de H_2 para el fotocatalizador de Pt/TiO₂-SBA-15 es de Etanol>Glicerol>Propilenglicol. Siguiendo la misma lógica para la rapidez de formación de CO_2 , se tiene que Etanol>Propilenglicol>Glicerol.

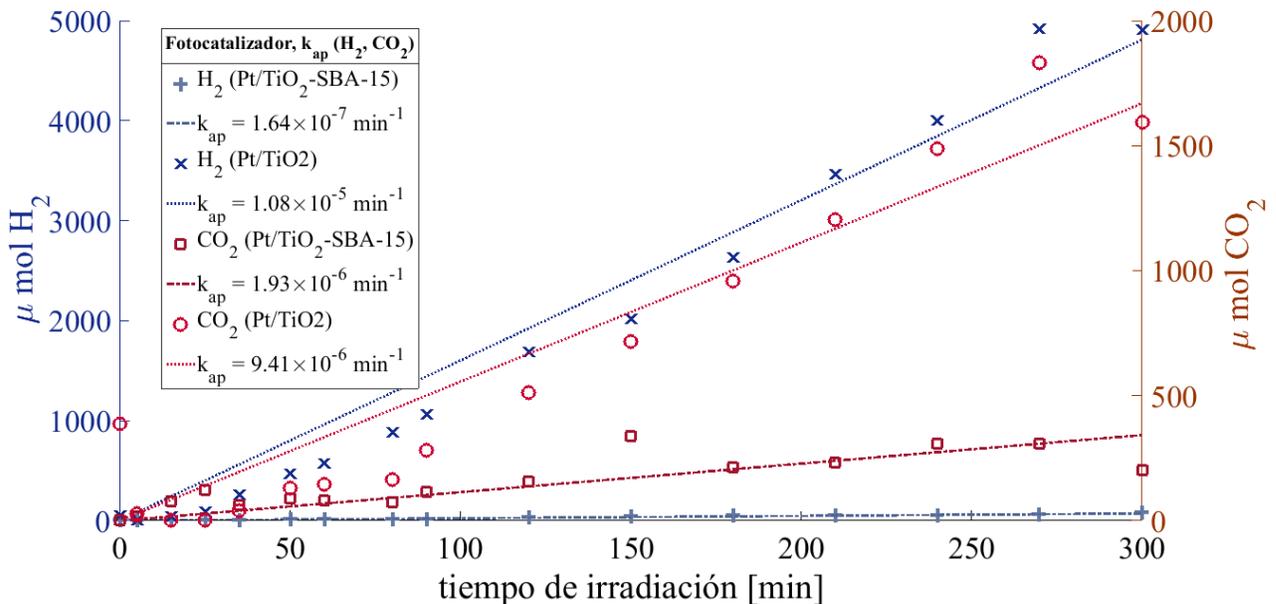


Figura 4.12 Cantidad de H_2 y CO_2 producido en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO₂-SBA-15 y Pt/TiO₂ usando etanol como agente de sacrificio al 5% volumen.

En la Figura 4.12 se tiene que la velocidad de generación de H_2 , es dos órdenes de magnitud mayor con el fotocatalizador sin soporte de sílice. De la misma forma, se observa que la velocidad con la que se genera CO_2 es un orden de magnitud menor con el fotocatalizador sin soporte y es menor con la velocidad a la que se genera el H_2 .

Así, mediante las Figuras 4.10 a 4.12 se puede concluir que el fotocatalizador de Pt/TiO₂-SBA-15 presentó mayor selectividad para rutas de reacción que producen CO_2 . Del mismo modo, la producción de H_2 disminuye con la incorporación del soporte. Sin embargo, el fotocatalizador mejora la PCD de moléculas orgánicas de mayor tamaño, de acuerdo con la Figura 4.11, pues la rapidez con la que se produce H_2 no varía con su orden de magnitud. Así mismo, la incorporación de Pt tiene mejoras notables en la producción de H_2 , de acuerdo con la Figura 4.14. Lo anterior nos permite pensar que la variación de la cantidad de Pt permitirá interpretar la relación de $k_{ap,H_2}/k_{ap,CO_2}$, de tal manera que esta relación se aumente.

Descomposición fotocatalítica del agente de sacrificio

Los resultados obtenidos para la descomposición de los agentes de sacrificio se presentan a continuación para tiempos de irradiación de 0 a 150 minutos. Con estos datos se obtienen las constantes cinéticas aparentes para la descomposición del agente de sacrificio. Los cálculos realizados para la estimación de estos parámetros cinéticos aparentes, k_{ap} corresponden a la ecuación 4.24.

$$\frac{dN_i}{dt} = k_{ap} N_i^n \quad (4.24)$$

Donde i corresponde a glicerol, propilenglicol o etanol.

La ecuación 4.24 integrada y linealizada se ajusta a los datos de la descomposición del agente de sacrificio. Los resultados se presentan en la Figura 4.13.

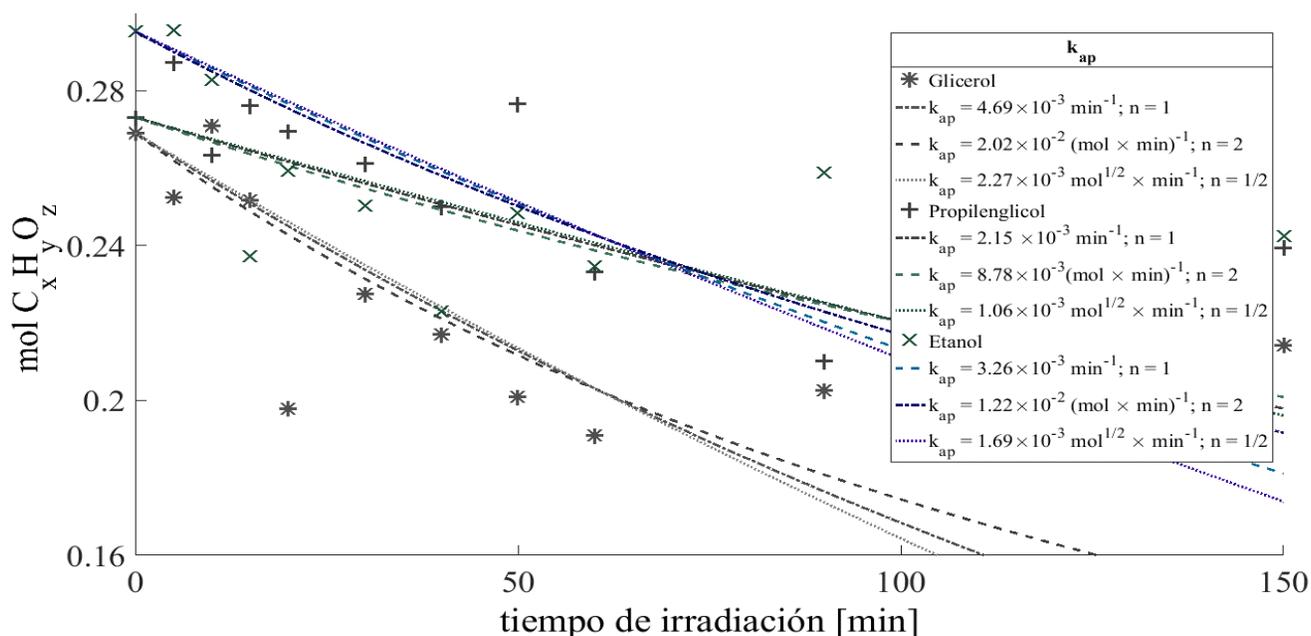


Figura 4.13 Cantidad de agente de sacrificio degradado en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO₂-SBA-15 usando glicerol, propilenglicol y etanol al 5% volumen.

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 4.13 los órdenes de magnitud esperados en los parámetros cinéticos de la descomposición del glicerol, propilenglicol y etanol se encuentran entre 1×10^{-2} y 1×10^{-3} . Con base en lo anterior, se tiene información para los parámetros iniciales con los cuales se inicia la estimación de parámetros para el modelo multirespuesta.

Las observaciones de las especies orgánicas formadas en la PCD del glicerol se presentan en la Figura 4.14 en tiempos de irradiación de 0 a 90 minutos, los datos graficados son multiplicados por un factor

presentado en la leyenda de la gráfica, por otro lado, las líneas discontinuas son datos continuos que se obtuvieron a partir del suavizado de los datos experimentales. En la Figura 4.14 se observa la formación de acetaldehído, acetona, metanol, etanol, ácido acético y propilenglicol. Así mismo, se observa que el propilenglicol es una de las especies que se presenta en los primeros tiempos de irradiación, seguido de la formación de ácido acético y etanol, finalmente se observa la presencia de acetaldehído y metanol después de los 10 minutos de irradiación.

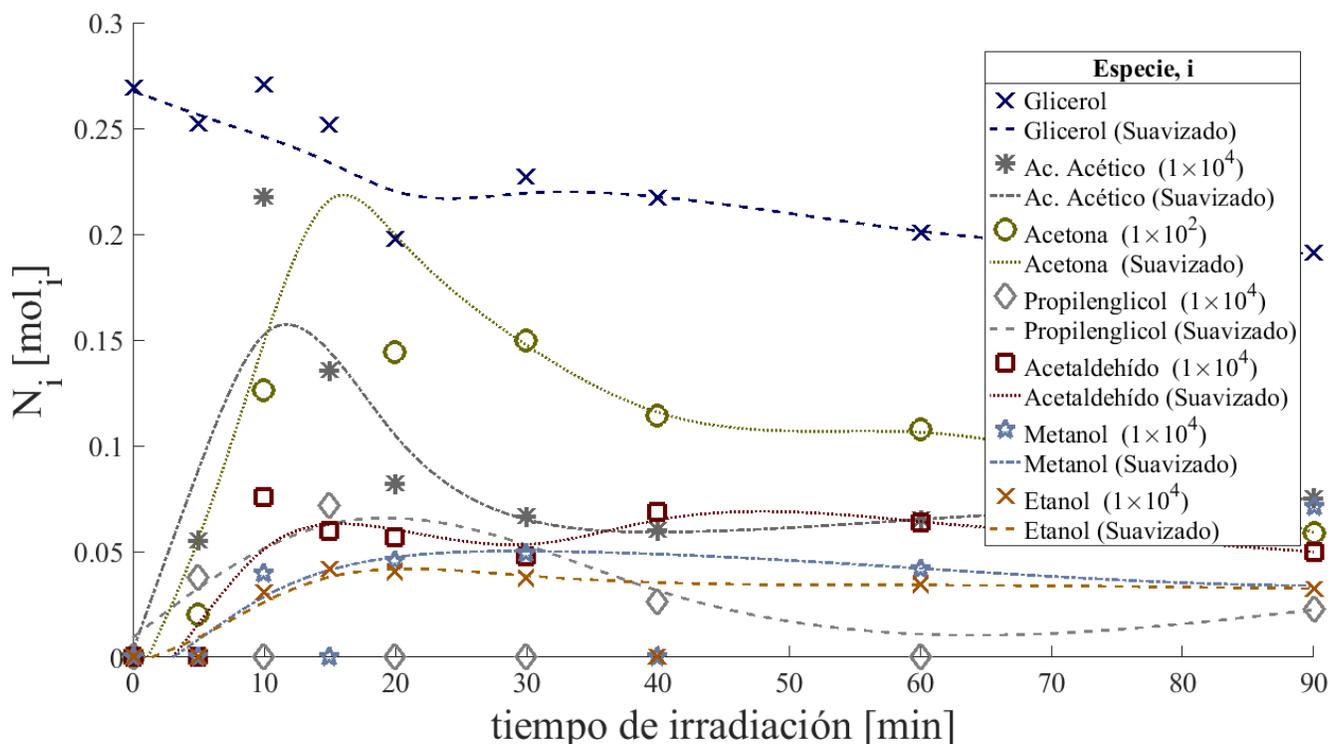


Figura 4.14 Seguimiento de los intermediarios formados en la PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15.

La Figura 4.14 fue obtenida siguiendo el procedimiento experimental enunciado en este trabajo, sin embargo el análisis por CG-FID de las muestras líquidas presentan diversas señales además de las correspondientes a los compuestos cuantificados. Los compuestos no cuantificados son despreciables debido a la baja señal detectada a excepción de una señal que podría corresponder a la presencia de acetol.

Por otro lado, en la Figura 4.15 se presentan los compuestos detectados y cuantificados por la PCD de propilenglicol. Es oportuno destacar que el reactivo de propilenglicol usado contenía distintas impurezas,

lo que nos brinda información sobre el comportamiento del sistema con una mezcla ligeramente compleja.

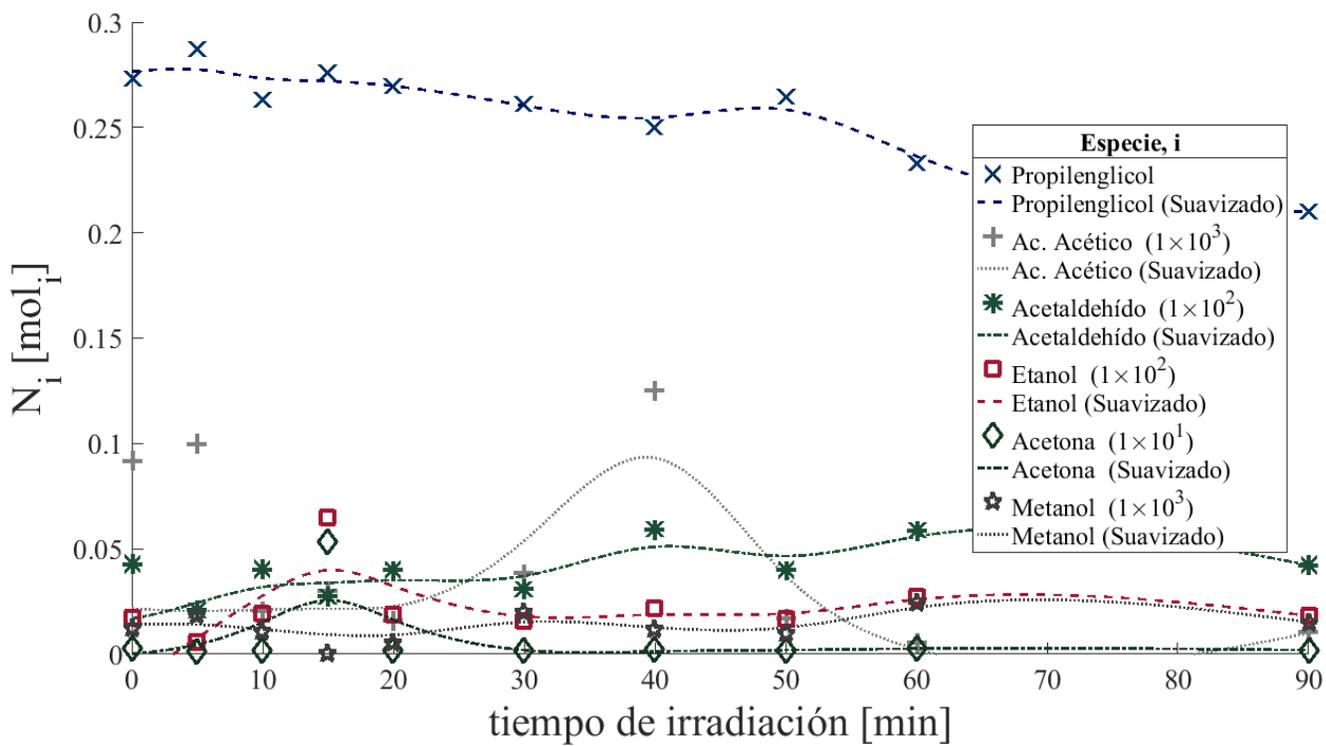


Figura 4.15 Seguimiento de los intermediarios formados en la PCD de propilenglicol usando Pt/TiO₂-SBA-15.

De la Figura 4.15, las especies presentes inicialmente en la reacción consisten principalmente en propilenglicol y bajas cantidades de acetaldehído, acetona, metanol, ácido acético y otros compuestos que no pudieron ser cuantificados. Sin embargo, el efecto de la PCD de propilenglicol presenta la formación de los componentes presentes al inicio de la reacción, la interpretación anterior resulta de observar el incremento de la cantidad de otras especies en la solución.

Las especies formadas en la PCD de etanol se presentan en la Figura 4.16, la cual presenta la formación de acetaldehído y metanol. Así mismo, la presencia de acetona al inicio de la reacción.

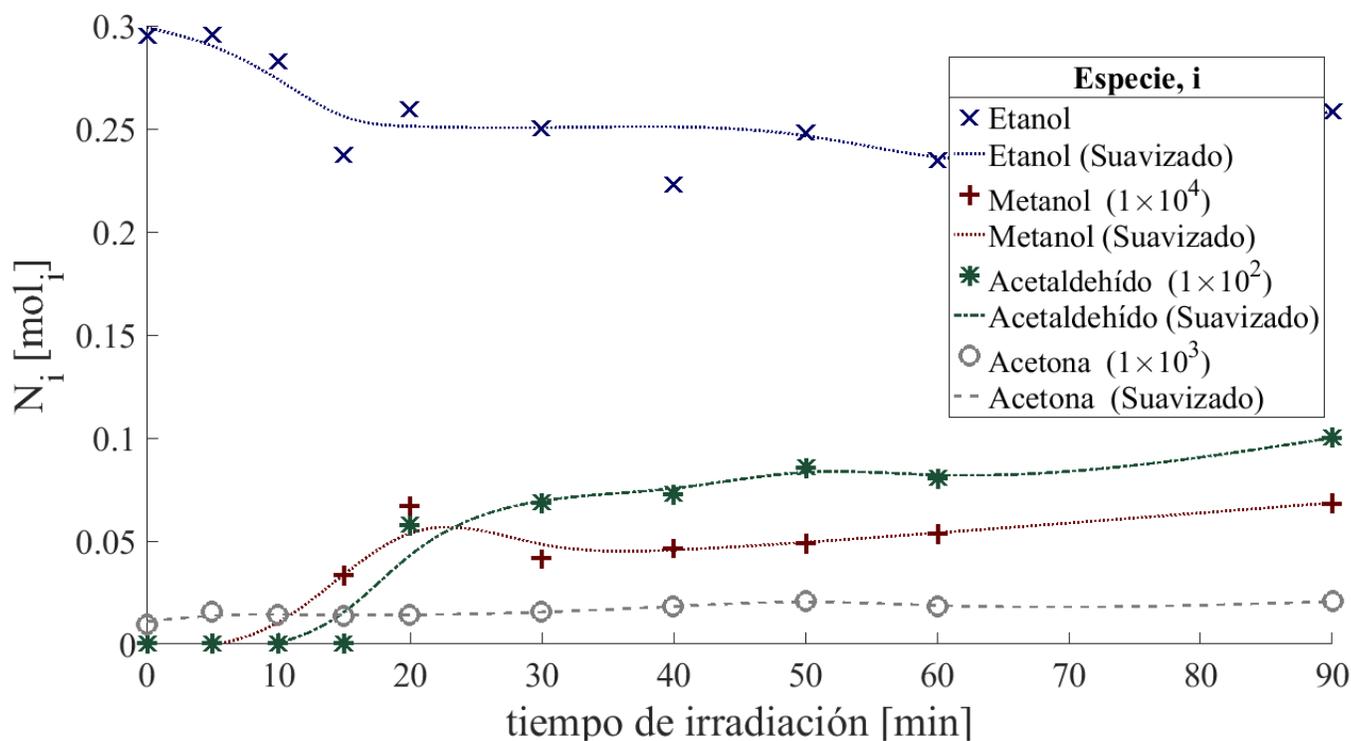


Figura 4.16 Seguimiento de los intermediarios formados en la PCD de etanol usando Pt/TiO₂-SBA-15.

De las Figuras 4.14 a 4.16 se tiene información para determinar el esquema de reacción presente en la PCD de glicerol.

Así mismo, el balance de carbonos para los datos presentados en la Figura 4.14 se presenta en la Figura 4.17 por medio de los residuales de carbono, en donde se presenta que la línea con etiqueta “moles de C^{*}” presenta los moles de carbono iniciales, los cuales y dado que los modelos cinéticos multirespuesta son planteados siguiendo la ley de acción de masas, son los moles de carbono presentes en todo el tiempo en un sistema cerrado. En consecuencia, los moles de carbono observados, C_o, deben mantenerse similares a los iniciales, esta situación no se presenta en la Figura 4.17, pues se observa que en los tiempos de reacción comprendidos entre 0 y 150 minutos existe un gran sesgo de estos datos, esto se puede deber al error experimental y la falta de cuantificación de intermediarios. Por lo cual, se espera que los modelos cinéticos ajustados con las observaciones mostradas anteriormente se ajusten principalmente en tiempos posteriores a los 150 minutos.

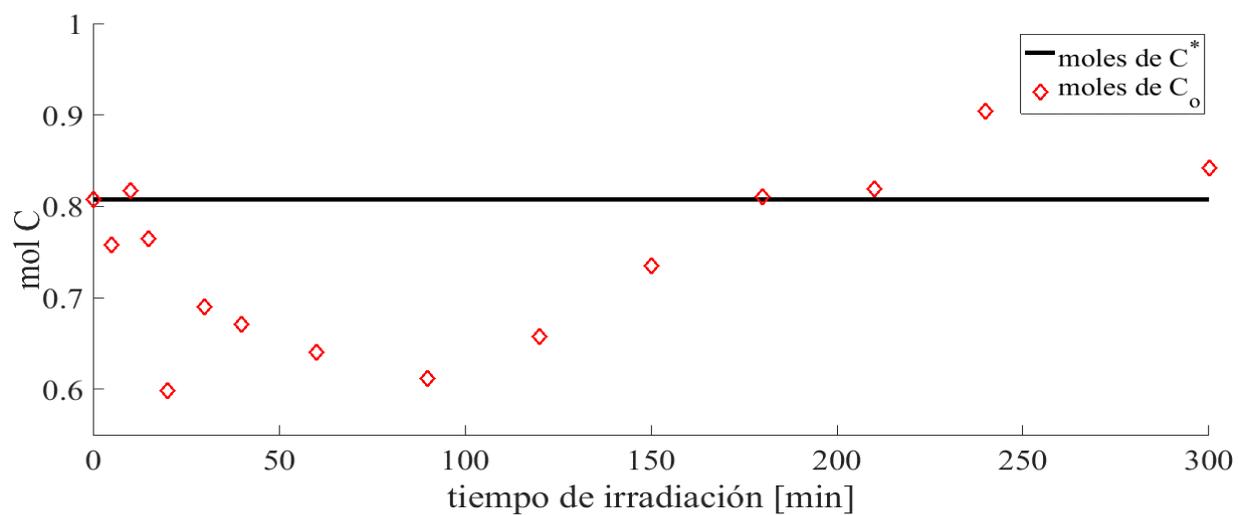


Figura 4.17 Residuales de carbono observados en la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO₂-SBA-15 usando glicerol como agente de sacrificio.

4.3 Esquema de reacción y propuestas de modelo cinético

De acuerdo con las observaciones anteriores y con lo expuesto por Panagiotopoulou et al (2013) y Sanwald et al. (2016), la ruta de reacción que se presenta siguiendo los resultados anteriores indica la formación de propilenglicol, así mismo existe evidencia de la presencia de acetol, por lo cual es congruente que el sistema pueda desarrollar la ruta de reacciones expuesta en la Figura 4.18.

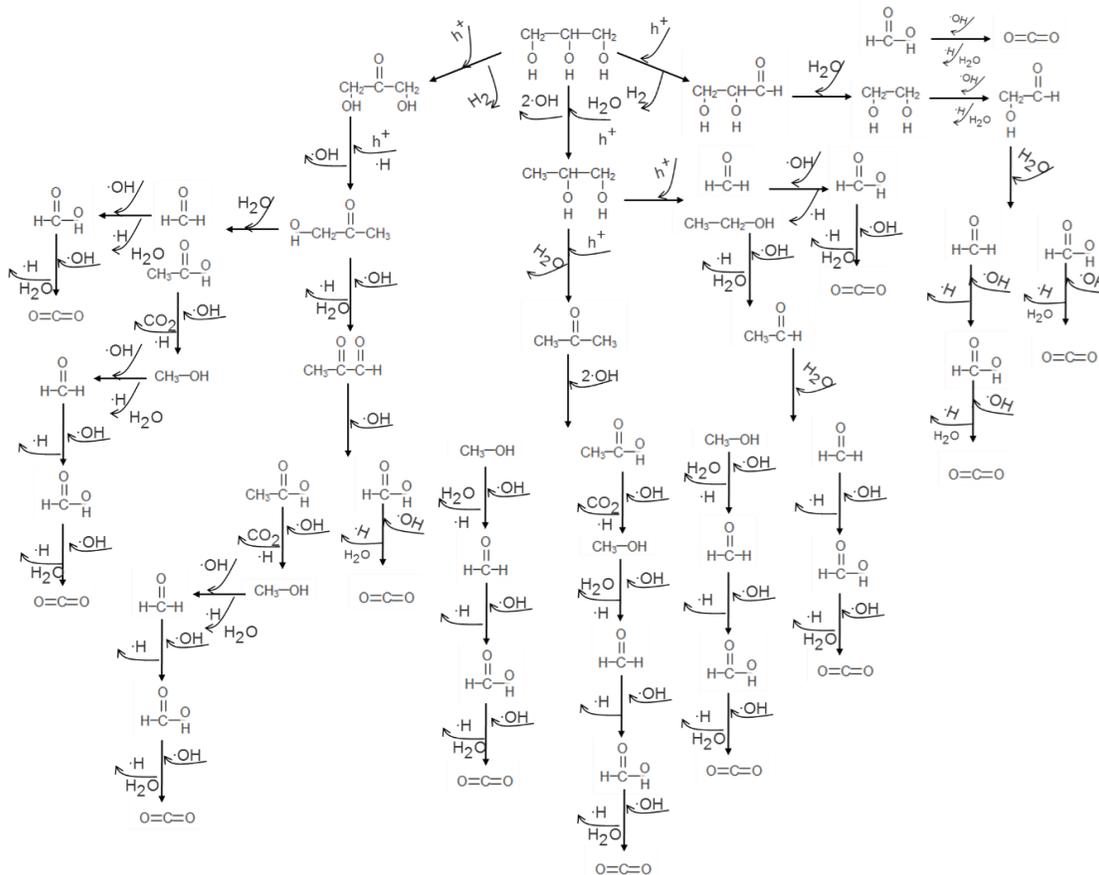


Figura 4.18 Rutas de reacción presentes en la PCD de glicerol usando fotocatalizadores basados en TiO₂.

Del mismo modo, el mecanismo de reacción se presenta en la Tabla 4.7 siguiendo el análisis de Horiuti que se expone en Yu y Salmi (2016) y en García Martínez et al. (2012). Además, se siguen las consideraciones expuestas en la sección 4.1 sin embargo, se presenta un mecanismo de reacción mixto, es decir indirecto y directo. Así mismo, se presenta que la descomposición de acetol a ácido acético y formaldehído y de acetol a ácido acético y ácido fórmico sigue la misma ruta de reacción.

Tabla 4.7 Ciclos catalíticos y de reacción presentes en la PCD de glicerol acoplados a la PWS usando Pt/TiO₂SBA-15.

Reacciones elementales	Número estequiométrico											
	Reacción global											
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j _b	k _b	l _a
1. H ₂ O + α → H ₂ O·α	1	1	3	1	1	2	3	2	3	2	4	4
2. H ₂ O·α → H ⁺ + OH ⁻ ·α	1	0	3	0	1	2	3	2	3	1	4	4
3. H ⁺ + e _{cb} ⁻ → ·H	1	0	3	0	1	2	3	2	3	1	4	4
4. OH ⁻ ·α + h _{νb} ⁺ → ·OH + α	1	0	3	0	1	2	3	2	3	1	4	4
5. ·H → 1/2 H ₂	1	0	4	1	2	2	4	2	5	2	6	6
6. R-OH·α + h _{νb} ⁺ → ·R·α + ·OH	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
7. ·R·α + H ₂ O·α → RH·α + ·OH + α	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0

8.	$H-R'\cdot OH\cdot\alpha + \cdot OH \rightarrow R'O\cdot\alpha + H_2O + \cdot H$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
9.	$CH_2O\cdot\alpha + \cdot OH \rightarrow CH_2O_2\cdot\alpha + \cdot H$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
10.	$CH_2O_2\cdot\alpha + \cdot OH \rightarrow CO_2\cdot\alpha + H_2O + \cdot H$	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1
11.	$C_3H_8O_3 + \alpha \rightarrow C_3H_8O_3\cdot\alpha$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
12.	$C_3H_8O_2 + \alpha \rightarrow C_3H_8O_2\cdot\alpha$	0	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.	$C_3H_6O + \alpha \rightarrow C_3H_6O\cdot\alpha$	0	0	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
14.	$C_3H_6O_2 + \alpha \rightarrow C_3H_6O_2\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	1
15.	$C_2H_4O_2 + \alpha \rightarrow C_2H_4O_2\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	-1	0	1	0	0	0	0	-1
16.	$C_2H_4O + \alpha \rightarrow C_2H_4O\cdot\alpha$	0	0	0	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0
17.	$C_2H_6O + \alpha \rightarrow C_2H_6O\cdot\alpha$	0	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
18.	$CH_4O + \alpha \rightarrow CH_4O\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	1	0	0	0	0
19.	$CO_2 + \alpha \rightarrow CO_2\cdot\alpha$	0	0	-1	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	-1	-1
20.	$C_3H_8O_3\cdot\alpha + H_2O\cdot\alpha + h_{vb}^+ \rightarrow C_3H_8O_2\cdot\alpha + \cdot OH + \alpha$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21.	$C_3H_8O_2\cdot\alpha + \cdot OH + \cdot H + \alpha \rightarrow C_2H_6O\cdot\alpha + CH_2O\cdot\alpha + H_2O$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22.	$C_3H_8O_2\cdot\alpha + h_{vb}^+ \rightarrow C_3H_6O\cdot\alpha + \cdot OH + \cdot H$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23.	$C_2H_6O\cdot\alpha + \cdot OH \rightarrow C_2H_4O\cdot\alpha + H_2O + \cdot H$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
24.	$C_3H_6O\cdot\alpha + 2\cdot OH + \alpha \rightarrow CH_4O\cdot\alpha + C_2H_4O_2\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
25.	$C_2H_4O\cdot\alpha + 2\cdot OH + \alpha \rightarrow CH_4O\cdot\alpha + CH_2O_2\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
26.	$C_2H_4O_2\cdot\alpha + 2\cdot OH + \alpha \rightarrow CH_4O\cdot\alpha + CO_2\cdot\alpha + H_2O$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
27.	$CH_4O\cdot\alpha + \cdot OH \rightarrow CH_2O\cdot\alpha + H_2O + \cdot H$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
28.	$C_3H_8O_3\cdot\alpha + h_{vb}^+ \rightarrow C_3H_6O_2\cdot\alpha + \cdot OH + \cdot H$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
29.	$C_3H_6O_2\cdot\alpha + 2\cdot OH + \alpha \rightarrow CH_2O\cdot\alpha + C_2H_4O_2\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
30.	$C_3H_6O_2\cdot\alpha + \cdot OH \rightarrow C_3H_4O_2\cdot\alpha + H_2O + \cdot H$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
31.	$C_3H_4O_2\cdot\alpha + 2\cdot OH + \alpha \rightarrow CH_2O_2\cdot\alpha + C_2H_4O_2\cdot\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Reacciones globales		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	
a.	$H_2O \rightarrow \cdot H + \cdot OH$	1	0	3	0	1	2	3	2	3	2	4	4	
b.	$C_3H_8O_3 + H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow C_3H_8O_2 + 2\cdot OH$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
c.	$C_3H_8O_2 + H_2O \rightarrow C_2H_6O + CO_2 + H_2$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
d.	$C_3H_8O_2 + H_2O \rightarrow C_3H_6O + 2\cdot OH + H_2$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
e.	$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4O + \frac{1}{2}H_2$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
f.	$C_3H_6O + 2H_2O \rightarrow CH_4O + C_2H_4O_2 + H_2$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
g.	$C_2H_4O + 2H_2O \rightarrow CH_4O + CO_2 + 2H_2$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	
h.	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4O + CO_2 + H_2$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
i.	$CH_4O + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
j.	$C_3H_8O_3 + H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow C_3H_6O_2 + 2\cdot OH + H_2$	b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	
		c	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
k.	$C_3H_8O_3 + 3H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + 2\cdot OH + 4H_2$	b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	
	$C_3H_6O_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + 3H_2$	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	
l.	$C_3H_8O_3 + 3H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + 2\cdot OH + 4H_2$	b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
	$C_3H_8O_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + 3H_2$	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	

En la Tabla 4.7 se presentan los ciclos catalíticos y de reacción, las reacciones que contienen la denotación b y c se utilizan más adelante para la determinación del esquema de reacción, ya que, estos

esquemas de reacción consideran rutas en donde se presenta la formación de acetol. Así mismo se plantea que los modelos cinéticos que describan los esquemas de reacción propuestos a continuación siguen la forma de la siguiente ecuación,

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \mathbf{v} \times \mathbf{r} \times \mathbf{N}^T \quad (4.25)$$

Para \mathbf{v} que es un arreglo matricial de los coeficientes estequiométrico de la especie i en la reacción j , que se describe en la ecuación 4.26, \mathbf{r} que es un arreglo vectorial de las ecuaciones de velocidad que se define con la ecuación 4.27 y \mathbf{N} es un vector de variables dependientes que corresponde a las especies presentes en el sistema de reacción.

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} v_{1,1} & \cdots & v_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{n,1} & \cdots & v_{n,m} \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

$$\mathbf{r} = [r_1 \quad r_2 \quad r_3 \quad r_4 \quad r_5 \quad r_6 \quad r_7 \quad r_8 \quad r_9 \quad r_{10} \quad r_{11} \quad r_{12}]^T \quad (4.27)$$

Así, la ecuación 4.25 describe un SEDO que define el modelo cinético de un esquema de reacción. Por otro lado, se plantea que la fracción de sitios vacantes se puede describir mediante la ecuación 4.3 para i comprendida por glicerol, propilenglicol, acetona, etanol, ácido acético, acetaldehído y metanol para los esquemas de reacción a y b, así para el esquema c se requiere que i comprenda a las especies anteriores y al acetol. Sin embargo, los datos experimentales presentados en la Figura 4.18 presenta que la concentración de glicerol es mucho mayor a lo demás, $C_{\text{glicerol}} \gg C_i$ para i componentes diferentes al glicerol, lo cual implica que el producto de los parámetros de adsorción de los componentes i y sus concentraciones tendrían un efecto nulo en la ecuación 4.3, así es posible presentar que la fracción de sitios activos vacantes se puede expresar como $\theta_{\text{vl}} = 1 / (1 + K_{\text{glicerol}} C_{\text{glicerol}})$. Si bien se tiene que los datos presentados en las Figuras 4.15 y 4.16 podrían proveer información cinética para la estimación de los parámetros, un primer intento es hacer el ajuste de los datos usando los datos suavizados de la Figura 4.14. Con lo anterior, en las siguientes subsecciones se presentan las propuestas de esquemas de reacción, además de la estimación de parámetros que se presentan en cada modelo cinético.

4.3.1 Esquema de reacción (a)

Con base en lo anterior, al desarrollar el esquema de reacción (a), se obtiene la Figura 4.19. En el cual se muestra que la ruta de descomposición de glicerol forma únicamente propilenglicol, posteriormente el propilenglicol se degrada a especies más ligeras, tales como el etanol, acetona, ácido acético,

acetaldehído y metanol. Así mismo, se presenta que en cada una de las rutas de reacción existe formación de CO₂ e H₂.

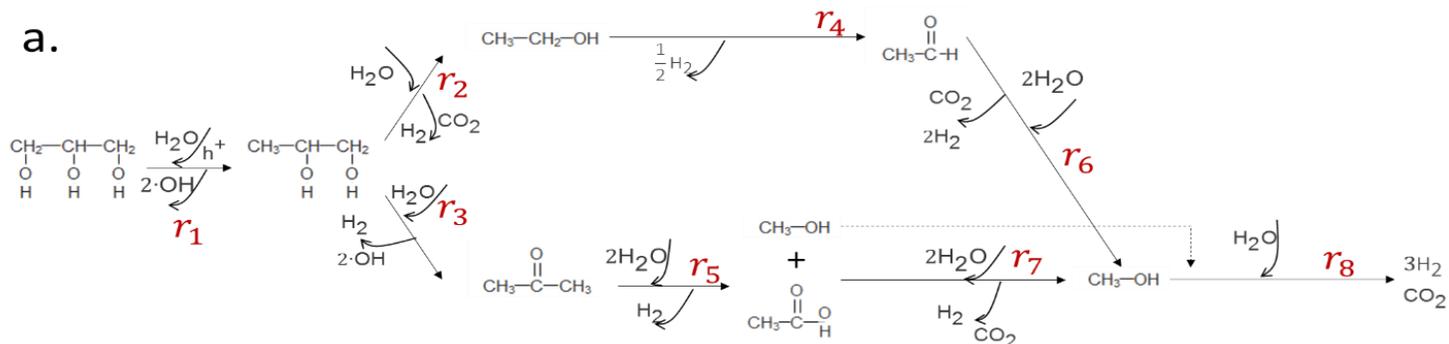


Figura 4.19 Esquema de reacción propuesto para la PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15, usando las observaciones de la figura 4.18.

En consecuencia, la matriz de coeficiente estequiométricos \mathbf{v} para el esquema de reacción (a), \mathbf{v}_a , se tiene,

$$\mathbf{v}_a = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & -2 & -2 & -2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1/2 & 1 & 2 & 1 & 3 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

En tanto, siguiendo la consideración de que el agua es un reactivo que se encuentra en exceso y que la cantidad de agua adsorbida permanece constante, las ecuaciones de velocidad se presentan mediante las ecuaciones 4.28 a 4.36 en la forma de r_j para j rutas de reacción del esquema de reacción.

$$r_0 = k_0 \quad (4.28)$$

$$r_1 = k_1 N_{\text{glicerol}} \theta_{al} \quad (4.29)$$

$$r_2 = k_2 N_{\text{propilenglicol}} \theta_{al} \quad (4.30)$$

$$r_3 = k_3 N_{\text{propilenglicol}} \theta_{al} \quad (4.31)$$

$$r_4 = k_4 N_{\text{etanol}} \theta_{al} \quad (4.32)$$

$$r_5 = k_5 N_{\text{acetona}} \theta_{al} \quad (4.33)$$

$$r_6 = k_6 N_{\text{acetaldehído}} \theta_{al} \quad (4.34)$$

$$r_7 = k_7 N_{\text{ac. acético}} \theta_{al} \quad (4.35)$$

$$r_8 = k_8'' N_{\text{metanol}} \theta_{\text{al}} \quad (4.36)$$

Por consiguiente, se tiene que el modelo cinético que describe al esquema de reacción (a) es,

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -r_0 - r_1 - r_2 - r_3 - 2r_5 - 2r_6 - 2r_7 - r_8 \approx 0 \quad (4.37)$$

$$\frac{dN_{\text{glicerol}}}{dt} = -r_1 \quad (4.38)$$

$$\frac{dN_{\text{propilenglicol}}}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 \quad (4.39)$$

$$\frac{dN_{\text{acetona}}}{dt} = r_3 - r_5 \quad (4.40)$$

$$\frac{dN_{\text{etanol}}}{dt} = r_2 - r_4 \quad (4.41)$$

$$\frac{dN_{\text{acetaldehído}}}{dt} = r_4 - r_6 \quad (4.42)$$

$$\frac{dN_{\text{ac. acético}}}{dt} = r_5 - r_7 \quad (4.43)$$

$$\frac{dN_{\text{metanol}}}{dt} = r_5 + r_6 + r_7 - r_8 \quad (4.44)$$

$$\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = r_2 + r_6 + r_7 + r_8 \quad (4.45)$$

$$\frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} = r_2 + r_3 + \frac{1}{2} r_4 + r_5 + 2r_6 + r_7 + 3r_8 \quad (4.46)$$

De manera que, el modelo descrito por las ecuaciones 4.37 a 4.46, junto con las ecuaciones de velocidad 4.28 a 4.36 y utilizando los datos cinéticos presentados en la Figura 4.14 fueron introducidos al programa expuesto en el apéndice A. Por otro lado, con lo observado en el trabajo de estimación de parámetros es posible ignorar el parámetro k_0'' , esto implica que la mayor contribución en la formación de H_2 se debe a la interacción de los $\cdot\text{OH}$ con los compuestos orgánicos, mientras que la formación de H_2 por la hidrólisis de agua es despreciable. En adición, el parámetro de descomposición de glicerol, k_1' fue estimado mediante $k_1'' = k_1' K_{\text{glicerol}}$.

Así mismo, los parámetros fueron estimados en unidades de 1/min y 1/mol, sin embargo, para fines comparativos con los resultados de la sección 4.1 se convirtieron a unidades de 1/h y 1/mmol. A continuación se presenta el análisis de la estimación de parámetros el esquema de reacción (a).

Estimación de parámetros: esquema de reacción (a)

Los parámetros resultantes para el ajuste del modelo que describe el esquema de reacción (a), se presentan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (a) considerando ponderación para H₂.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1'' =$	1.28×10^{-5}	$k_6'' =$	1.52×10^2
$k_2'' =$	5.54×10^1	$k_7'' =$	1.27×10^2
$k_3'' =$	5.22×10^1	$k_8'' =$	4.24×10^2
$k_4'' =$	2.77×10^2	K'_{glicerol}	$3.02 \times 10^{-4} *$
$k_5'' =$	5.09×10^{-1}		

$k_j'' [=] 1/h$
 $K'_i [=] 1/\text{mmol}$

De acuerdo con los parámetros presentados en la Tabla 4.8 la rapidez de producción de propilenglicol es relativamente baja, que queda descrita por k_1'' . Así mismo, los parámetros siguen un orden congruente en su magnitud, donde los componentes menos complejos (i.e. etanol, metanol, ácido acético y acetaldehído) tienen rapidez de descomposición altas en comparación con los componentes más complejos. Sin embargo se observa que la descomposición de acetona es lenta, en comparación con la que se descompone el ácido acético, esto es atribuible a la ausencia de grupos hidroxilo en la molécula de acetona.

Por otro lado, la matriz de coeficientes de correlación se presenta en la Tabla 4.9, la cual muestra que el parámetro k_1'' tiene una baja correlación con los parámetros cinéticos k_j'' , para j diferente de 1, esto quiere decir que la formación de las especies intermediarias no es únicamente debido a la degradación de propilenglicol.

Tabla 4.9 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (a) considerando ponderación para H₂.

PARÁMETROS								
k_1''	k_2''	k_3''	k_4''	k_5''	k_6''	k_7''	k_8''	K'_{glicerol}
1.00	0.22	-0.73	0.19	-0.28	0.19	-0.20	-0.01	-1.00
0.22	1.00	-0.42	0.80	-0.83	0.80	-0.83	-0.37	-0.22
-0.73	-0.42	1.00	-0.63	0.56	-0.64	0.56	0.13	0.72
0.19	0.80	-0.63	1.00	-0.81	0.89	-0.81	-0.23	-0.19

-0.28	-0.83	0.56	-0.81	1.00	-0.81	0.81	0.40	0.26
0.19	0.80	-0.64	0.89	-0.81	1.00	-0.81	-0.22	-0.19
-0.20	-0.83	0.56	-0.81	0.81	-0.81	1.00	0.35	0.17
-0.01	-0.37	0.13	-0.23	0.40	-0.22	0.35	1.00	-0.02
-1.00	-0.22	0.72	-0.19	0.26	-0.19	0.17	-0.02	1.00

La simulación del modelo que describe el esquema de reacción (a) usando los parámetros de la Tabla 4.7 se presenta en la Figura 4.20.

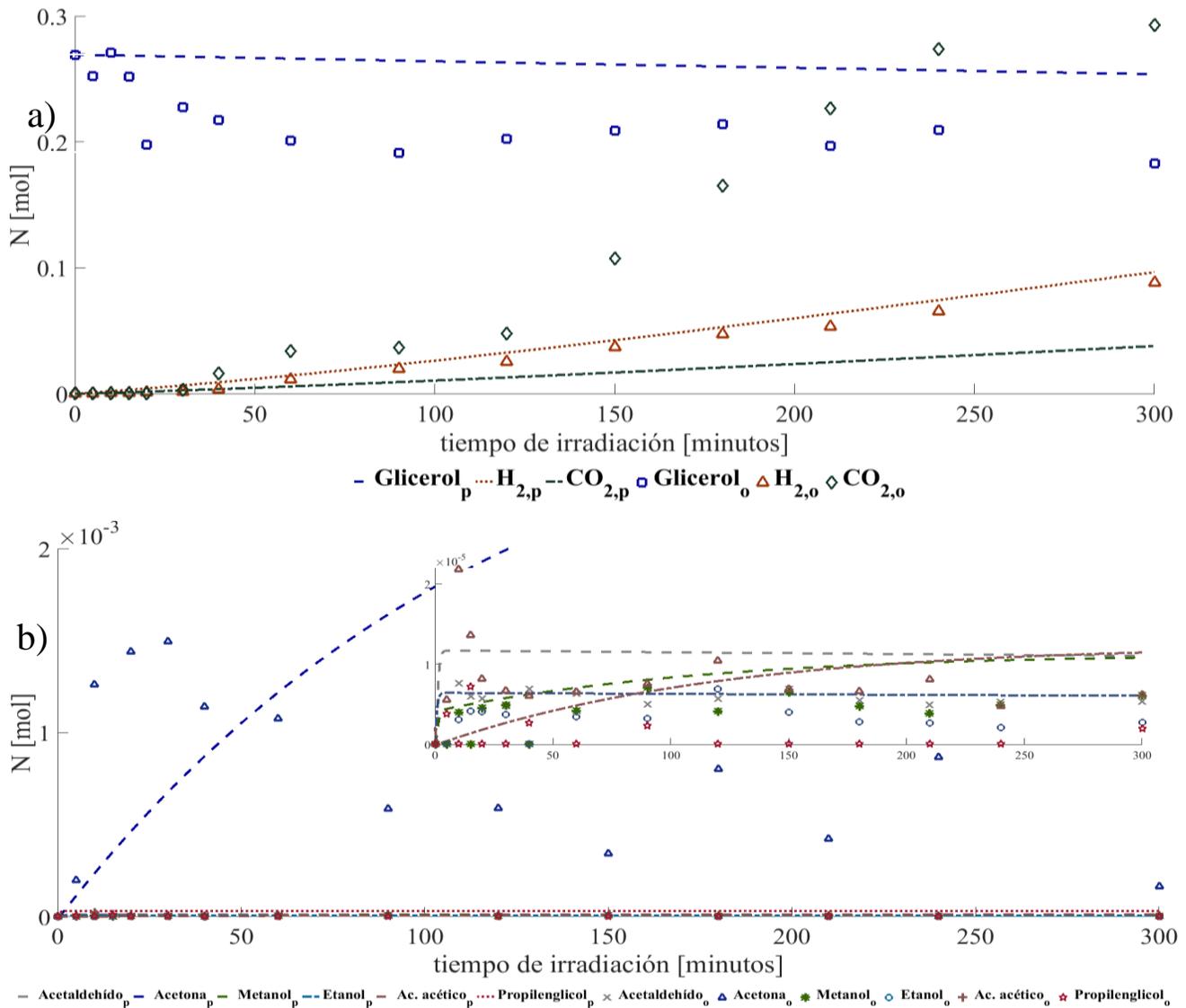


Figura 4.20 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (a) con parámetros de la tabla 4.7; a) evolución de glicerol, H₂ y CO₂, b) Evolución de especies intermedias de la PCD de glicerol.

De acuerdo con la Figura 4.20, se observa un buen ajuste en la formación de H₂. Sin embargo, lo anterior no se presenta en la descomposición de glicerol, esto puede deberse a que el modelo se basa en que el

glicerol solamente se descompone en propilenglicol, lo cual limita la minimización de la suma de cuadrados, pues, el método de LM notaría la baja suma de residuales cuadrados del H₂, lo que le impide seguir avanzando en la minimización. Por otro lado, las especies intermediarias siguen la tendencia de los datos experimentales, pero no presentan un ajuste aceptable. De tal forma que la estimación de parámetros se repitió, en la cual se le asignó una ponderación nula al H₂. Los parámetros resultantes de esta estimación se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (a) considerando ponderación nula para H₂.

H ₂ .			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k ₁ ^{''} =	2.26 × 10 ⁻²	k ₆ ^{''} =	1.71 × 10 ³
k ₂ ^{''} =	1.08 × 10 ¹	k ₇ ^{''} =	1.27 × 10 ²
k ₃ ^{''} =	6.12 × 10 ⁰	k ₈ ^{''} =	7.24 × 10 ²
k ₄ ^{''} =	2.62 × 10 ³	K _{glicerol} [']	5.67 × 10 ⁻⁶ *
k ₅ ^{''} =	6.29 × 10 ⁻¹		

k_j^{''} [=] 1/h
K_i['] [=] 1/mmol

En la Tabla 4.11 se presentan los resultados de la matriz de correlaciones en la cual se observa que la correlación de los parámetros mostrados en la Tabla 4.10 no cambia sustancialmente para los parámetros que describen la descomposición de glicerol y formación de propilenglicol, sin embargo la correlación de los parámetros que describen la formación y descomposición de especies intermediarias disminuyen.

Tabla 4.11 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (a) considerando ponderación nula para H₂.

PARÁMETROS								
k ₁ ^{''}	k ₂ ^{''}	k ₃ ^{''}	k ₄ ^{''}	k ₅ ^{''}	k ₆ ^{''}	k ₇ ^{''}	k ₈ ^{''}	K _{glicerol} [']
1.00	0.19	-0.23	0.11	-0.95	0.10	-0.07	0.13	-1.00
0.19	1.00	-0.19	0.47	-0.38	0.46	-0.56	0.05	-0.16
-0.23	-0.19	1.00	-0.41	0.17	-0.40	0.75	0.29	0.22
0.11	0.47	-0.41	1.00	-0.28	0.36	-0.44	0.03	-0.09
-0.95	-0.38	0.17	-0.28	1.00	-0.28	0.08	-0.25	0.94
0.10	0.46	-0.40	0.36	-0.28	1.00	-0.43	0.03	-0.09
-0.07	-0.56	0.75	-0.44	0.08	-0.43	1.00	0.39	0.06
0.13	0.05	0.29	0.03	-0.25	0.03	0.39	1.00	-0.12
-1.00	-0.16	0.22	-0.09	0.94	-0.09	0.06	-0.12	1.00

La simulación del modelo del esquema de reacción (a) utilizando los parámetros de la estimación anterior se muestra a continuación en la Figura 4.21,

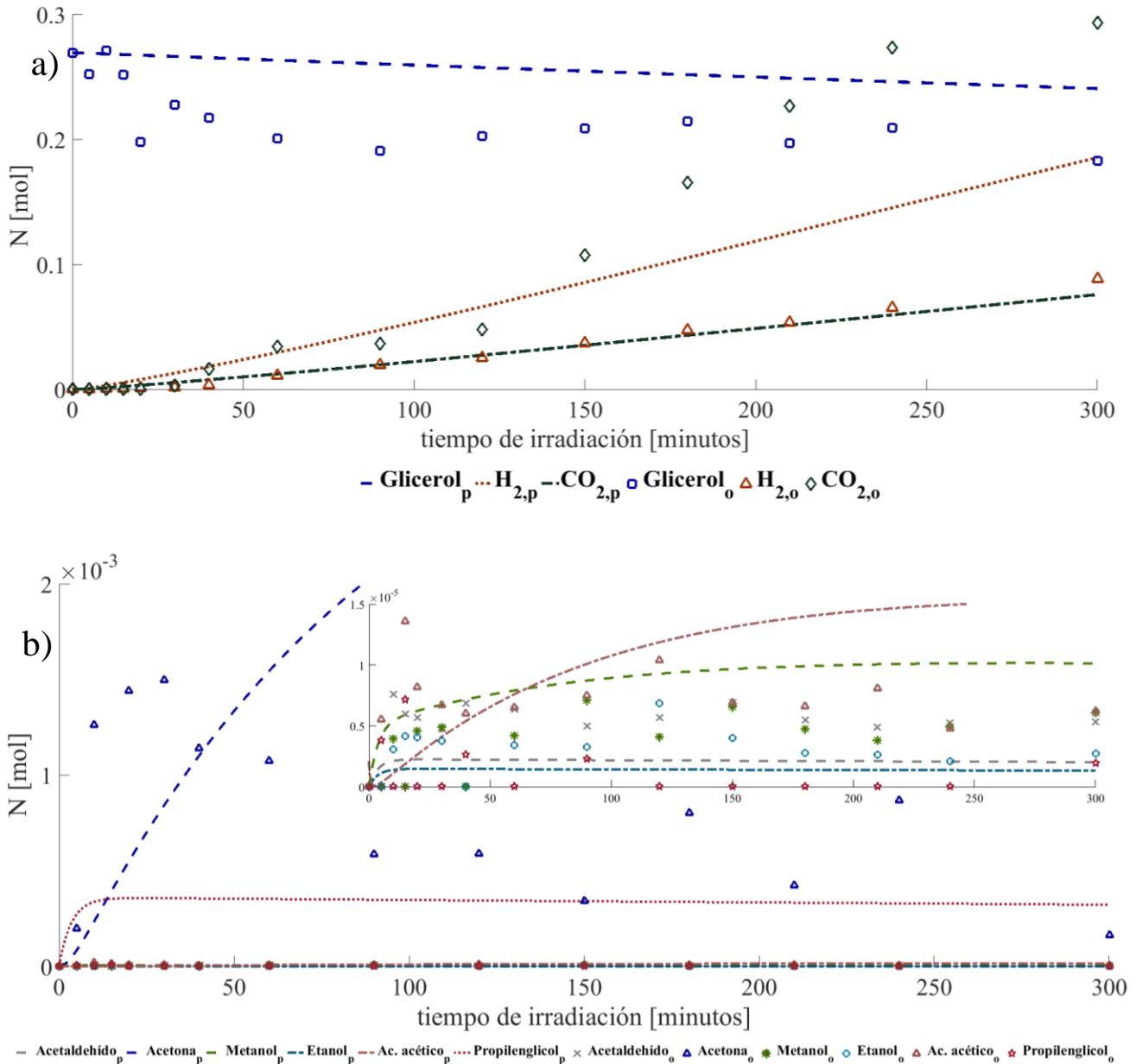


Figura 4.21 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (a) con parámetros de la tabla 4.9; a) Evolución de glicerol, H_2 y CO_2 , b) Evolución de especies intermedias de la PCD de glicerol.

En la Figura 4.21 se muestra que la formación de propilenglicol incrementa en comparación con la Figura 4.20, esto es porque el parámetro k_1'' aumenta en la estimación de parámetros con ponderación nula del H_2 , así mismo el valor de K'_{glicerol} disminuye, por lo cual no se presenta un cambio considerable en el

consumo de glicerol en comparación con los parámetros de la Tabla 4.10. A continuación se presenta el desarrollo del esquema de reacción (b).

4.3.2 Esquema de reacción (b)

De acuerdo con lo anterior, se puede inferir que existe otra ruta de reacción que forme los componentes menos complejos o ligeros. De esta forma, se plantea el esquema de reacción (b) considera intrínsecamente la formación de ácido acético por una ruta de descomposición de dihidroxiacetona. Con base en lo anterior, se presenta el esquema de reacción (b) que se describe en la Figura 4.22.

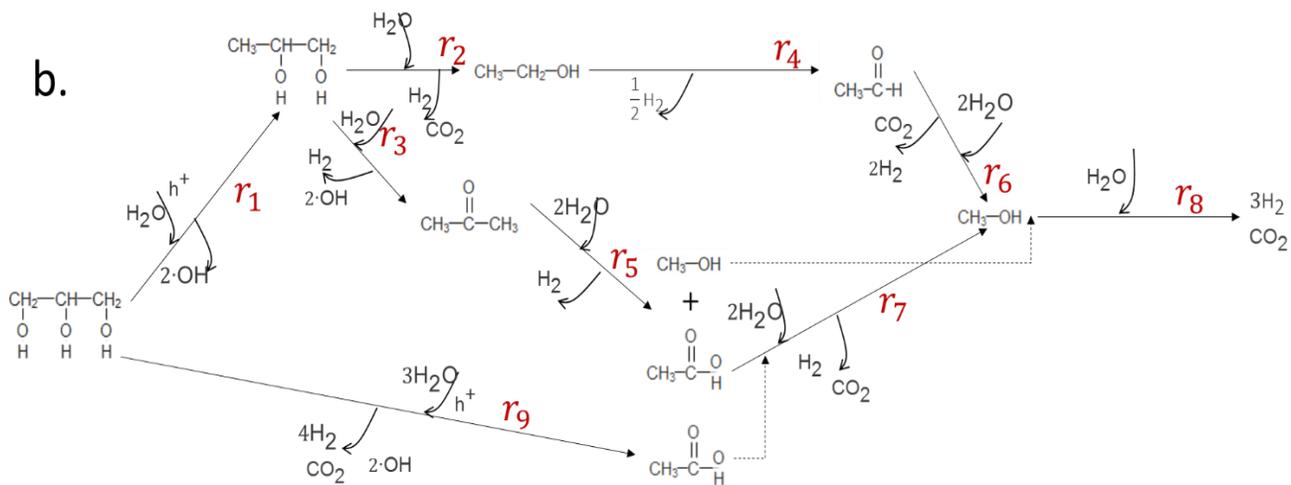


Figura 4.22 Esquema de reacción propuesto para la PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15, usando las observaciones de la figura 4.18 y considerando la formación de ácido acético por la ruta de descomposición de dihidroxiacetona.

De acuerdo con el esquema de la Figura anterior, se plantea que la ruta de reacción que describe la formación de ácido acético por la descomposición de dihidroxiacetona se describe a través de la ecuación de velocidad de reacción,

$$r_9 = k_9'' N_{\text{glicerol}} \theta_{\text{al}} \quad (4.47)$$

La ecuación 4.47 implica la estimación del parámetro k_9'' , así mismo las matriz de coeficientes estequiométricos resulta en,

$$v_b = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & -2 & -2 & -2 & -1 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1/2 & 1 & 2 & 1 & 3 & 4 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Con base en lo anterior, queda definido el modelo cinético del esquema de reacción (b) por lo cual en la subsección siguiente se plantea la estimación de parámetros en donde este procedimiento se repitió para los esquemas de reacción (b), en el que se considera una ponderación nula para las observaciones de H₂.

Estimación de parámetros: esquema de reacción (b)

Al definir el modelo cinético que describe el esquema de reacción (b) mediante la ecuación 4.25 e introduciéndolo al programa de estimación de parámetros se obtienen los parámetros mostrados en la Tabla 4.12, donde se muestra que los parámetros estimados para el esquema de reacción (b) son similares en el orden de magnitud de los parámetros para el esquema (a), sin embargo existe una mayor correlación de los parámetros para este esquema, como se muestra en la Tabla 4.13.

Tabla 4.12 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (b) considerando ponderación para H₂.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k ₁ '' =	5.12 × 10 ⁻⁴	k ₆ '' =	4.38 × 10 ²
k ₂ '' =	5.91 × 10 ¹	k ₇ '' =	5.40 × 10 ²
k ₃ '' =	2.24 × 10 ²	k ₈ '' =	9.33 × 10 ²
k ₄ '' =	4.14 × 10 ²	k ₉ '' =	1.61 × 10 ⁻²
k ₅ '' =	4.81 × 10 ⁰	K' glicerol	1.26 × 10 ⁻⁴ *

k_j'' [=] 1/h
K_i' [=] 1/mmol

Los parámetros mostrados en la Tabla 4.12 presentan diferencias pequeñas a los estimados para el esquema (a), las diferencias principales se hacen notar en el orden de magnitud de k₁'', lo cual implica que la simulación del modelo mostrara un incremento en la cantidad de propilenglicol predicho, por otro lado se observa que los parámetros que describen la evolución de las especies intermediarias conservan

su orden de magnitud. Por otro lado, el parámetro que describe la formación de ácido acético por la ruta de descomposición de dihidroxiacetona tiene un orden mucho menor a los demás parámetros, sin embargo este parámetro podría mejorar la predicción de la cantidad de ácido acético presente en los primeros tiempos de reacción.

Tabla 4.13 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (b) considerando ponderación nula para H₂.

PARÁMETROS									
k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉	K _{glicérol}
1.00	0.21	-0.57	0.21	-0.53	0.21	-1.00	-0.95	0.96	-0.96
0.21	1.00	0.18	1.00	0.08	1.00	-0.15	0.11	-0.07	0.06
-0.57	0.18	1.00	0.18	0.90	0.18	0.61	0.67	-0.65	0.65
0.21	1.00	0.18	1.00	0.08	1.00	-0.15	0.11	-0.07	0.06
-0.53	0.08	0.90	0.08	1.00	0.08	0.56	0.60	-0.58	0.58
0.21	1.00	0.18	1.00	0.08	1.00	-0.15	0.11	-0.07	0.06
-1.00	-0.15	0.61	-0.15	0.56	-0.15	1.00	0.97	-0.98	0.98
-0.95	0.11	0.67	0.11	0.60	0.11	0.97	1.00	-1.00	1.00
0.96	-0.07	-0.65	-0.07	-0.58	-0.07	-0.98	-1.00	1.00	-1.00
-0.96	0.06	0.65	0.06	0.58	0.06	0.98	1.00	-1.00	1.00

La simulación del modelo del esquema de reacción (b) usando los parámetros de la Tabla 4.12 se muestra en la Figura 4.23, donde se observa la desviación de los datos experimentales con los predichos para el H₂, esto se puede deber a que la formación de ácido acético por la ruta de descomposición de dihidroxiacetona tiene contribuciones altas de H₂ . Así mismo, las predicciones de las especies intermediarias tienen un bajo ajuste y en general tienen valores menores a los valores observados. Lo anterior podría resolverse al estimar los parámetros bajo una ponderación nula para las predicciones de H₂.

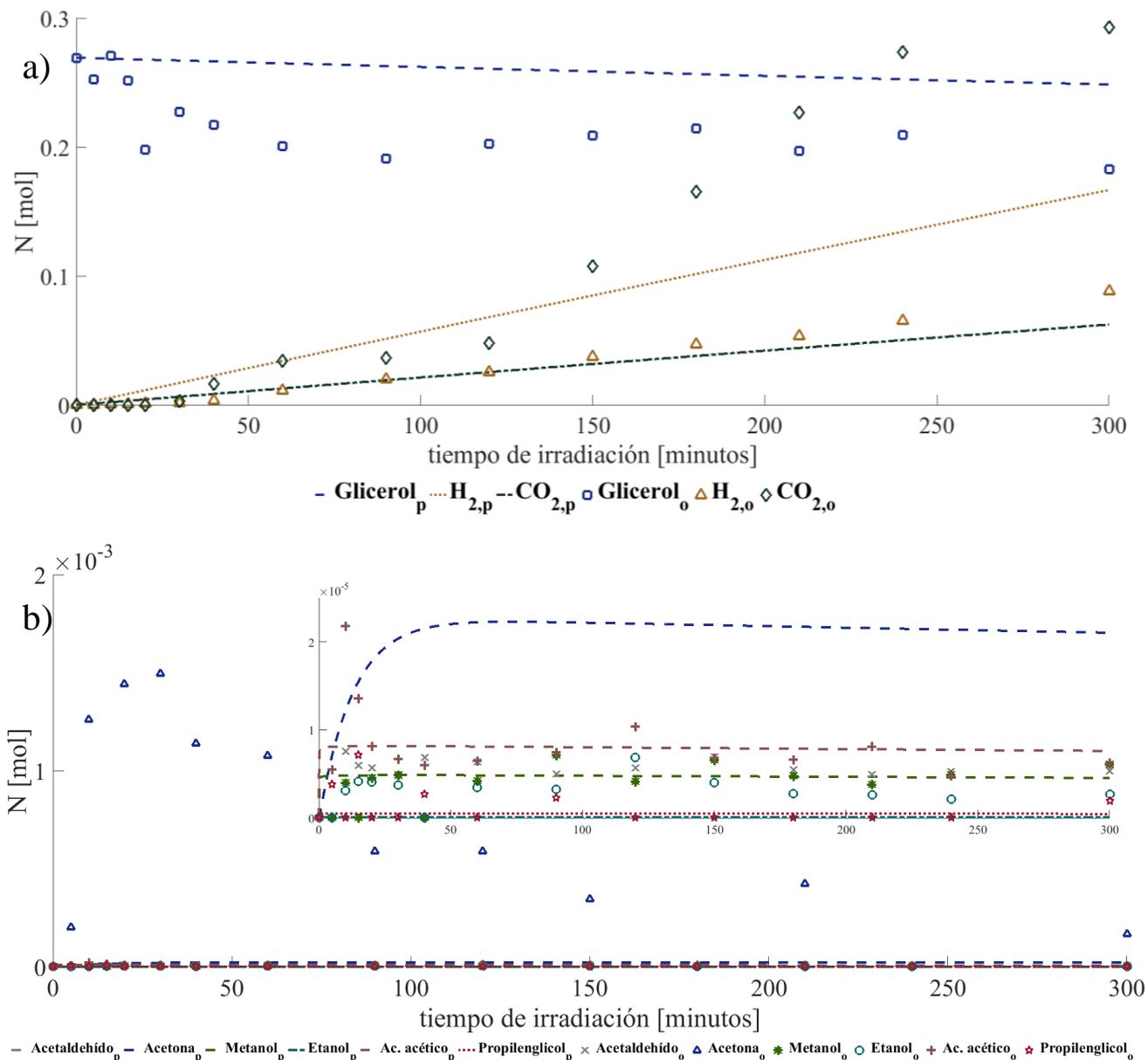


Figura 4.23 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (b) con parámetros de la tabla 4.11; a) Evolución de glicerol, H₂ y CO₂, b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol.

En la Tabla 4.14 se presenta la estimación de parámetros para una ponderación nula en las predicciones de H₂. En esta tabla se observa que aumenta el orden de magnitud del parámetro k_1'' y el de K'_{glicerol} se mantiene prácticamente constante. Además, se presenta la matriz de correlaciones en la Tabla 4.15, la cual indica que la correlación entre el parámetro k_1'' con los demás parámetros, esto quiere decir que la formación y consumo de las especies intermediarias está íntimamente relacionadas con la descomposición de glicerol.

Tabla 4.14 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (b) considerando ponderación nula para

H ₂ .			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k ₁ ^{''} =	5.58 × 10 ⁻²	k ₆ ^{''} =	7.80 × 10 ²
k ₂ ^{''} =	3.38 × 10 ⁰	k ₇ ^{''} =	1.20 × 10 ³
k ₃ ^{''} =	5.54 × 10 ⁰	k ₈ ^{''} =	3.28 × 10 ³
k ₄ ^{''} =	1.77 × 10 ³	k ₉ ^{''} =	4.75 × 10 ⁻⁷
k ₅ ^{''} =	2.14 × 10 ¹	K _{glicerol} [']	1.10 × 10 ⁻⁴ *

k_j^{''} [=] 1/h
K_i['] [=] 1/mmol

Tabla 4.15 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (b) considerando ponderación nula para H₂.

PARÁMETROS									
k ₁ ^{''}	k ₂ ^{''}	k ₃ ^{''}	k ₄ ^{''}	k ₅ ^{''}	k ₆ ^{''}	k ₇ ^{''}	k ₈ ^{''}	k ₉ ^{''}	K _{glicerol} [']
1.00	-0.86	-0.95	-0.86	-0.94	-0.86	-0.95	-0.99	1.00	-1.00
-0.86	1.00	0.68	1.00	0.68	1.00	0.66	0.80	-0.90	0.86
-0.95	0.68	1.00	0.67	0.98	0.67	0.99	0.98	-0.93	0.95
-0.86	1.00	0.67	1.00	0.68	1.00	0.66	0.79	-0.90	0.86
-0.94	0.68	0.98	0.68	1.00	0.68	0.98	0.97	-0.93	0.94
-0.86	1.00	0.67	1.00	0.68	1.00	0.66	0.79	-0.90	0.86
-0.95	0.66	0.99	0.66	0.98	0.66	1.00	0.98	-0.92	0.95
-0.99	0.80	0.98	0.79	0.97	0.79	0.98	1.00	-0.98	0.99
1.00	-0.90	-0.93	-0.90	-0.93	-0.90	-0.92	-0.98	1.00	-1.00
-1.00	0.86	0.95	0.86	0.94	0.86	0.95	0.99	-1.00	1.00

La Figura 4.24 exhibe un mejor ajuste con la descomposición de glicerol y la formación de CO₂, además se encuentra que las especies intermediarias siguen una mejor tendencia con los datos experimentales. Sin embargo la predicción de la formación de H₂ presenta grandes desviaciones. Además, las predicciones de la descomposición de glicerol en los primeros tiempos de reacción permanecen siendo poco ajustadas.

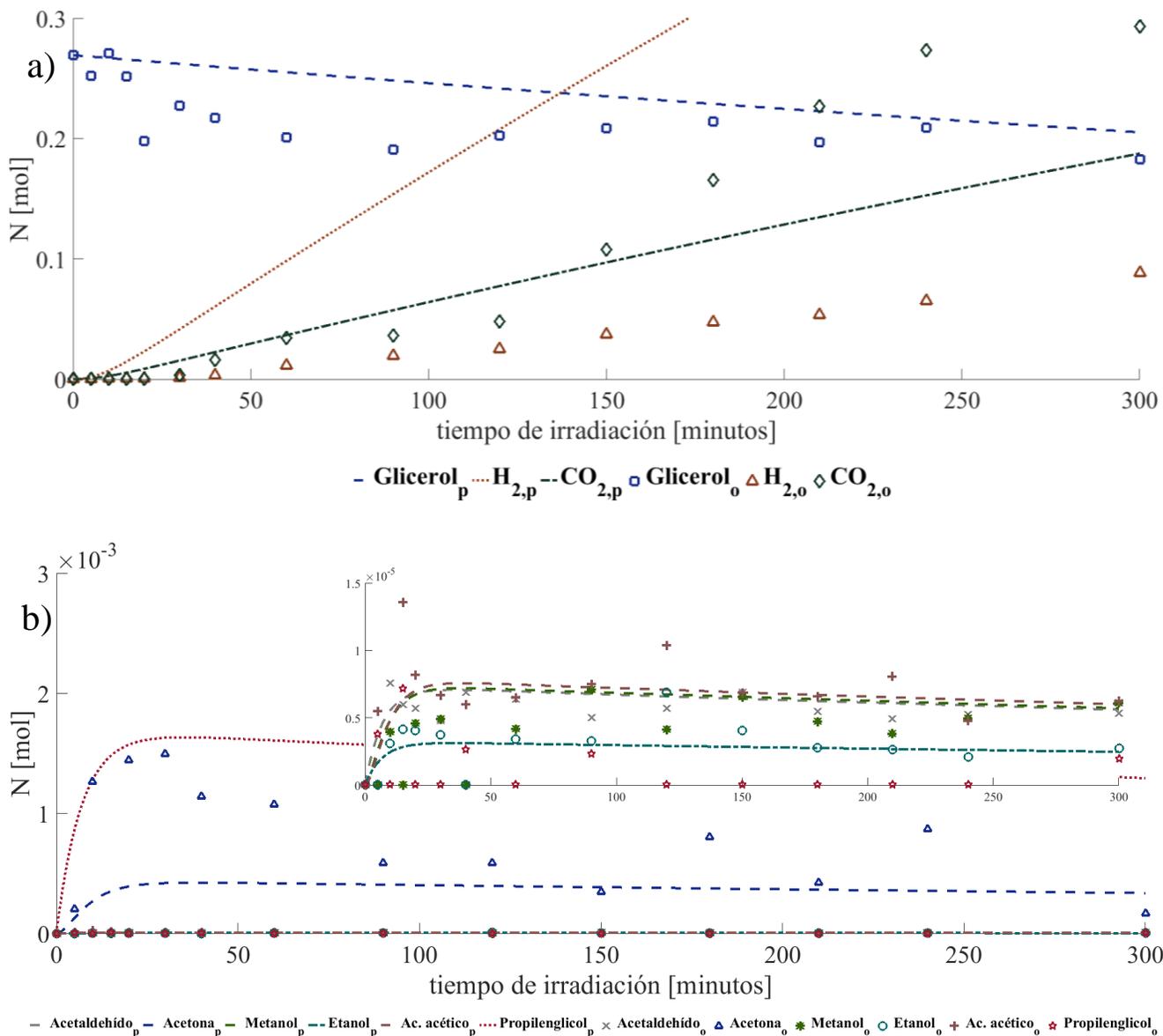


Figura 4.24 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (b) con parámetros de la tabla 4.13; a) Evolución de glicerol, H₂ y CO₂, b) Evolución de especies intermedias de la PCD de glicerol.

Por lo anterior, se infiere que la inclusión de una especie intermediaria en la formación de ácido acético en la ruta de descomposición de dihidroxiacetona podría resolver el ajuste pobre en los primeros tiempos de reacción, por lo cual, a continuación se presenta el desarrollo del esquema de reacción (c).

4.3.3 Esquema de reacción (c)

A diferencia del esquema de reacción (b), el esquema de reacción (c) presenta una intermediaria en la formación de ácido acético por la descomposición de dihidroxiacetona, esta etapa es la formación de acetol. Lo anterior requiere de la definición de dos ecuaciones de velocidad,

$$r_{10} = k_{10}'' N_{\text{glicerol}} \theta_{al} \quad (4.48)$$

$$r_{11} = k_{11}'' N_{\text{acetol}} \theta_{al} \quad (4.49)$$

En consecuencia, el esquema de reacción (c) se describe en la Figura 4.25,

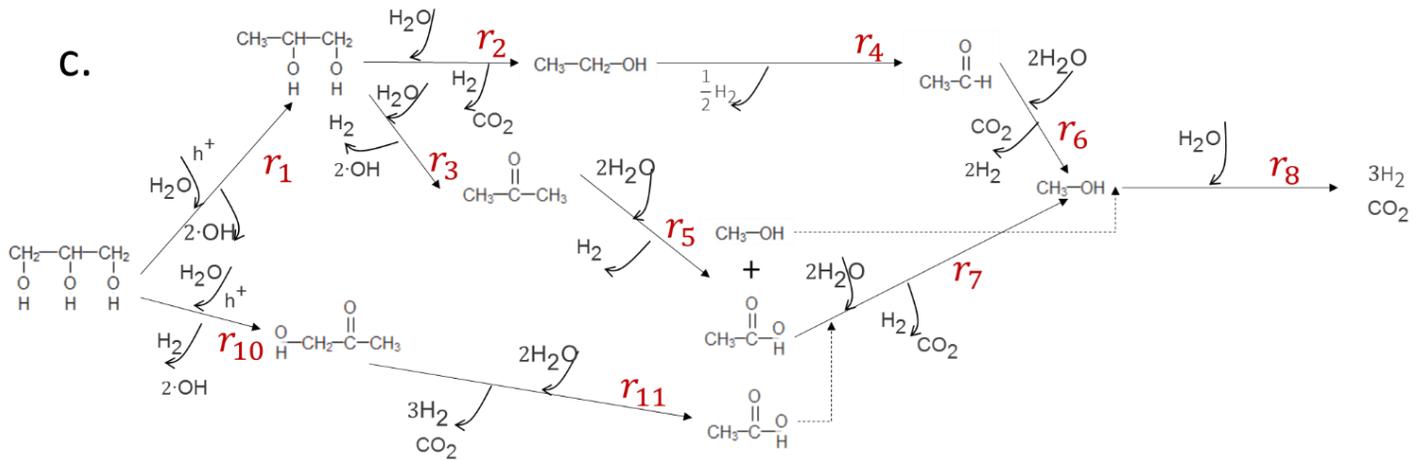


Figura 4.25 Esquema de reacción propuesto para la PCD de glicerol usando Pt/TiO₂-SBA-15, usando las observaciones de la figura 4.18 y considerando la formación de acetol y ácido acético por la ruta de descomposición de dihidroxiacetona.

En tanto, la matriz de coeficientes estequiométricos resulta en,

$$v_c = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & -2 & -2 & -2 & -1 & 0 & -1 & -2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1/2 & 1 & 2 & 1 & 3 & 0 & 1 & 3 \end{bmatrix}$$

Por otra parte, los datos experimentales presentados en la Figura 4.18 no se tiene información cinética sobre la formación de acetol por lo cual, se presenta que la estimación de parámetros para este esquema queda sin referencia para la suma de residuales cuadrados del número de moles de acetol.

Estimación de parámetros: esquema de reacción (c)

Así, introduciendo el modelo cinético descrito por la matriz v_c , y las ecuaciones de velocidad 4.48 y 4.49, además de las ecuaciones de velocidad 4.28 a 4.36 y definiendo el modelo mediante 4.25, se tiene el modelo cinético que describe al esquema de reacción (c), lo anterior implica la estimación de los parámetros k_{10}'' para la formación de acetol a partir de la descomposición de glicerol y k_{11}'' para la

formación de ácido acético por la descomposición de acetol. Así, en la Tabla 4.16 se presentan los parámetros estimados considerando la ponderación de H₂ no nula.

Tabla 4.16 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (c) considerando ponderación para H₂.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1'' =$	4.45×10^{-3}	$k_7'' =$	4.67×10^2
$k_2'' =$	5.75×10^1	$k_8'' =$	1.04×10^3
$k_3'' =$	2.98×10^2	$k_{10}'' =$	2.26×10^{-2}
$k_4'' =$	5.55×10^1	$k_{11}'' =$	7.18×10^{-1}
$k_5'' =$	3.16×10^{-1}	$K'_{\text{glicerol}} =$	$1.79 \times 10^{-5} *$
$k_6'' =$	3.27×10^1		

$k_j'' [=] 1/h$
 $K'_i [=] 1/\text{mmol}$

Así mismo, la matriz de correlaciones se presenta en la Tabla 4.17, en donde se muestra que el parámetro K'_{glicerol} pierde correlación con los parámetros cinéticos, a excepción de k_1'' , esto significa que el término de sitios vacante, θ_{ol} no muestra efectos notorios en la evolución de las especies intermediarias. Por otro lado, se presenta la disminución de la correlación del parámetro k_5'' con k_7'' , esto se debe a la inclusión de los parámetros k_{10}'' y k_{11}'' , que describen la formación de ácido acético por la descomposición de acetol.

Tabla 4.17 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (c) considerando ponderación para H₂.

PARÁMETROS										
k_1''	k_2''	k_3''	k_4''	k_5''	k_6''	k_7''	k_8''	k_{10}''	k_{11}''	K'_{glicerol}
1.00	-0.41	-0.58	-0.39	-0.55	-0.39	-0.21	-0.57	0.72	0.13	-0.71
-0.41	1.00	0.08	0.94	0.01	0.95	-0.10	0.00	0.08	-0.11	-0.08
-0.58	0.08	1.00	0.00	0.91	0.00	0.06	0.69	-0.13	-0.46	0.12
-0.39	0.94	0.00	1.00	0.01	0.98	-0.11	0.00	0.09	-0.11	-0.09
-0.55	0.01	0.91	0.01	1.00	0.01	0.06	0.71	-0.08	-0.49	0.06
-0.39	0.95	0.00	0.98	0.01	1.00	-0.11	0.00	0.09	-0.11	-0.09
-0.21	-0.10	0.06	-0.11	0.06	-0.11	1.00	0.32	-0.17	0.21	0.18
-0.57	0.00	0.69	0.00	0.71	0.00	0.32	1.00	-0.20	-0.15	0.19
0.72	0.08	-0.13	0.09	-0.08	0.09	-0.17	-0.20	1.00	-0.14	-1.00
0.13	-0.11	-0.46	-0.11	-0.49	-0.11	0.21	-0.15	-0.14	1.00	0.15

Por otro lado, se presenta la simulación del modelo usando los parámetros de la Tabla 4.17, en donde se observa que las predicciones de H₂ no exhiben un ajuste adecuado con las observaciones experimentales. Sin embargo, las predicciones de las especies intermediarias exhiben un ajuste aceptable, a excepción de la acetona, no obstante, las predicciones de acetona siguen la tendencia de los datos experimentales.

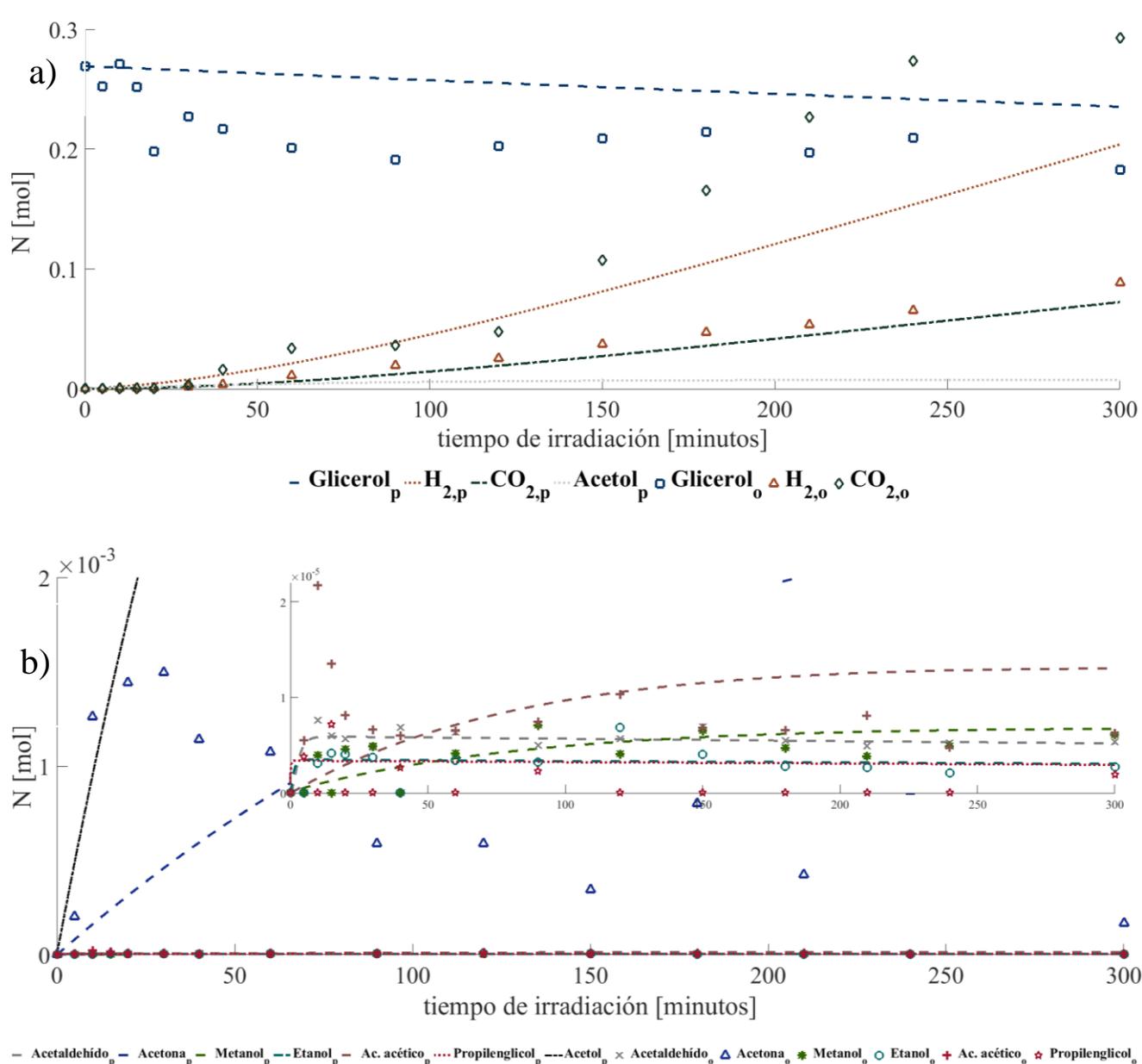


Figura 4.26 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (c) con parámetros de la tabla 4.17; a) Evolución de glicerol, H₂ y CO₂, b) Evolución de especies intermediarias de la PCD de glicerol.

Por otro lado, la estimación de parámetros para el esquema de reacción (c) con ponderación nula para el H₂ se llevó a cabo, lo cual resultó en los parámetros presentados en la Tabla 4.18, en donde el parámetro K'_{glicerol} incrementa su valor, pero conserva su orden de magnitud, además el parámetro k_1'' incrementa en un orden de magnitud, mientras que los parámetros que describen la evolución de las especies intermediarias conservan su orden de magnitud en la mayoría de los casos.

Tabla 4.18 Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para el modelo cinético (c) considerando ponderación nula para H₂.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_1'' =$	1.96×10^{-2}	$k_7'' =$	1.79×10^3
$k_2'' =$	5.75×10^1	$k_8'' =$	2.72×10^3
$k_3'' =$	4.18×10^2	$k_{10}'' =$	2.01×10^{-2}
$k_4'' =$	1.65×10^2	$k_{11}'' =$	2.33×10^0
$k_5'' =$	6.09×10^0	K'_{glicerol}	$7.82 \times 10^{-5} *$
$k_6'' =$	1.30×10^2		

$k_j'' [=] 1/h$
 $K'_i [=] 1/\text{mmol}$

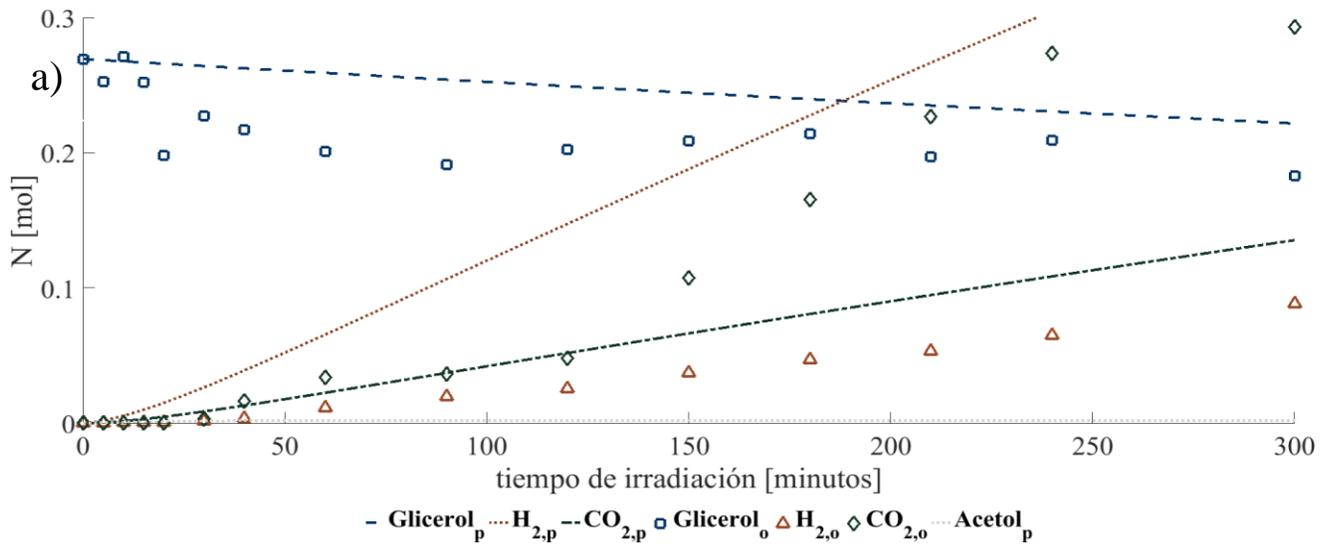
De igual modo, la Tabla 4.19 muestra la matriz de correlaciones para los parámetros de la Tabla 4.18, en donde se exhibe que la correlación de K'_{glicerol} con los parámetros cinéticos aumenta con la mayoría de los parámetros cinéticos k_j'' , lo cual implica que el termino θ_{ai} tiene un mayor efecto sobre la evolución de las especies intermediarias y de la descomposición del glicerol.

Tabla 4.19 Matriz de coeficientes de correlación para los parámetros estimados para el esquema de reacción (c) considerando ponderación nula para H₂.

PARÁMETROS										
k_1''	k_2''	k_3''	k_4''	k_5''	k_6''	k_7''	k_8''	k_{10}''	k_{11}''	K'_{glicerol}
1.00	-1.00	-0.16	-1.00	-0.08	-1.00	-0.27	-0.91	1.00	-0.28	-1.00
-1.00	1.00	0.16	1.00	0.07	1.00	0.25	0.90	-1.00	0.28	1.00
-0.16	0.16	1.00	0.15	0.82	0.15	0.12	0.46	-0.18	-0.67	0.17
-1.00	1.00	0.15	1.00	0.07	1.00	0.25	0.90	-1.00	0.28	1.00
-0.08	0.07	0.82	0.07	1.00	0.07	0.09	0.37	-0.10	-0.67	0.09
-1.00	1.00	0.15	1.00	0.07	1.00	0.25	0.90	-1.00	0.28	1.00
-0.27	0.25	0.12	0.25	0.09	0.25	1.00	0.33	-0.27	0.23	0.27
-0.91	0.90	0.46	0.90	0.37	0.90	0.33	1.00	-0.92	0.07	0.92
1.00	-1.00	-0.18	-1.00	-0.10	-1.00	-0.27	-0.92	1.00	-0.26	-1.00

-0.28	0.28	-0.67	0.28	-0.67	0.28	0.23	0.07	-0.26	1.00	0.28
-1.00	1.00	0.17	1.00	0.09	1.00	0.27	0.92	-1.00	0.28	1.00

De igual manera, la simulación del modelo usando los parámetros de la Tabla 4.18 se muestra en la Figura 4.27, donde se observa que las predicciones de CO₂ exhiben un ajuste aceptable en los primeros tiempos de reacción, sin embargo, las predicciones de H₂ siguen presentando un ajuste pobre. De igual forma, para las especies orgánicas, el glicerol presenta un mejor ajuste, mientras que persiste la dificultad para modelar la evolución de las especies orgánicas en tiempos iniciales de reacción, no obstante, las predicciones de acetona se asemejan de mayor manera a las observaciones experimentales.



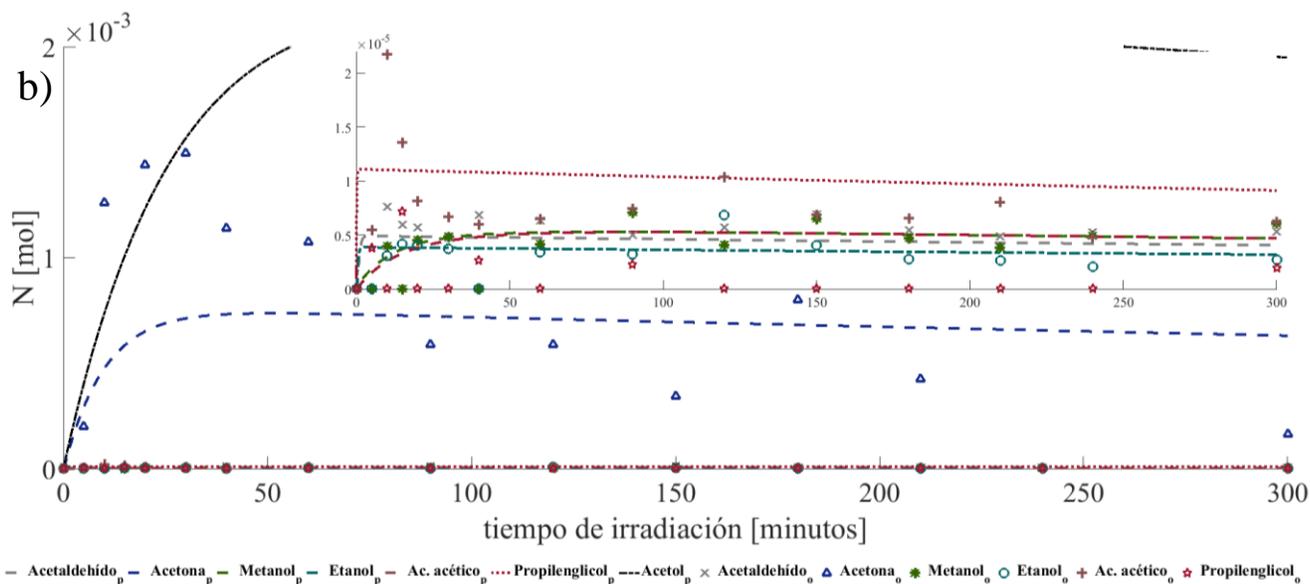


Figura 4.27 Simulación del modelo que describe al esquema de reacción (c) con parámetros de la tabla 4.19; a) Evolución de glicerol, H₂ y CO₂, b) Evolución de especies intermedias de la PCD de glicerol.

De acuerdo con lo anterior, es posible concluir que el modelo cinético de la PCD de glicerol con la PWS debe contemplar las especies que se forman directamente por la degradación de glicerol, ya que el modelado de la reacción considerando únicamente la formación de propilenglicol como especie intermedia entre las especies ligeras (i.e. ácido acético, acetaldehído, etanol y metanol), presenta un ajuste pobre, por la misma razón no es posible modelar los primeros tiempos de reacción, en donde se percibe que el parámetro de degradación de glicerol debería ser del orden de 1×10^{-4} 1/h, esto es $k_1'' = k_1' \times K_{\text{glicerol}} \sim 1 \times 10^{-4}$ 1/h, lo cual permitiría tener resultados similares a los presentados en la Figura 4.14, lo anterior implica examinar los métodos analíticos para la cuantificación de especies líquidas mediante la identificación y cuantificación de otras especies que se presenten en las primeras etapas de degradación de glicerol (i.e. acetol, dihidroxiacetona y gliceraldehído).

Por otro lado, existe la necesidad de comprobar los métodos analíticos para cuantificación de gases, pues el modelo tiende a ajustarse para la formación de CO₂, pero se presentan grandes sesgos en las predicciones de H₂, lo cual podría deberse que el método de cuantificación de H₂, mediante el incremento de la sensibilidad del método, así como el método de muestreo de gases.

Del mismo modo, si la cuantificación de gases es correcta, se deben de proponer esquemas de reacción que beneficien la producción de CO₂, es decir, los esquemas de reacción propuestos en este trabajo consideran que la formación de H₂ se hace posible por la interacción de los ·OH y los huecos con la

molécula orgánica, así permitiendo que el $\cdot\text{H}$ deshidrogene la molécula orgánica o interactúe con otros $\cdot\text{H}$ formados en la PWS.

Con el objetivo de comparar los parámetros obtenidos para los esquemas de reacción (a), (b) y (c), estos parámetros se convierten a unidades comúnmente usadas en la literatura, lo anterior se muestra en la Tabla 4.21, donde se muestran los valores obtenidos para las estimaciones con ponderación no nula para H_2 (a1, b1 y c1) así como las realizadas para las estimaciones con ponderación de H_2 no nula (a2, b2 y c2) que se encuentran reportados en unidades comunes para parámetros de modelos de cinéticas catalíticas.

Tabla 4.20 Parámetros estimados para los esquemas de reacción (a), (b) y (c) en unidades comunes de parámetros de reacciones de cinéticas catalíticas.

Esquema de reacción	(a)		(b)		(c)		Unidades
	a1	a2	b1	b2	c1	c2	
Estimación							
Parámetro							
k_1^*	1.21×10^{-4}	1.14×10^1	1.16×10^{-2}	1.45×10^0	7.10×10^{-1}	7.15×10^{-1}	mol / L h
k_1	6.12×10^{-2}	5.74×10^3	5.85×10^0	7.29×10^2	3.58×10^2	3.61×10^2	mol / g _{cat} h
k_2^{**}	7.99×10^1	1.55×10^1	8.51×10^1	4.87×10^0	8.29×10^1	8.29×10^1	
k_3^{**}	7.52×10^1	8.82×10^0	3.22×10^2	7.99×10^0	4.29×10^2	6.02×10^2	
k_4^{**}	3.99×10^2	3.77×10^3	5.97×10^2	2.55×10^3	7.99×10^1	2.37×10^2	
k_5^{**}	7.34×10^{-1}	9.06×10^{-1}	6.93×10^0	3.09×10^1	4.55×10^{-1}	8.77×10^0	L / g _{cat} h
k_6^{**}	2.19×10^2	2.47×10^3	6.31×10^2	1.12×10^3	4.72×10^1	1.87×10^2	
k_7^{**}	1.83×10^2	1.83×10^2	7.78×10^2	1.72×10^3	6.72×10^2	2.57×10^3	
k_8^{**}	6.12×10^2	1.04×10^3	1.34×10^3	4.73×10^3	1.50×10^3	3.92×10^3	
k_9^*			2.32×10^{-2}	6.85×10^{-7}			mol / L h
k_9			3.34×10^{-2}	9.87×10^{-7}			mol / g _{cat} h
k_{10}^*					3.26×10^{-2}	2.90×10^{-2}	mol / L h
k_{10}					4.69×10^{-2}	4.18×10^{-2}	mol / g _{cat} h
k_{11}^{**}					1.04×10^0	3.36×10^0	L / g _{cat} h
$K_{\text{glicerol}} = K'_{\text{glicerol}} V_{\text{liq}}$	1.06×10^{-1}	1.98×10^{-3}	4.42×10^{-2}	3.86×10^{-2}	6.27×10^{-3}	2.74×10^{-2}	L / mol

<ul style="list-style-type: none"> • $k_j^* = k_j'' / K_{\text{glicerol}}$ • $k_j = k_j^* V_{\text{liq}} / W_{\text{irr}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $k_j^{**} = k_j'' V_{\text{liq}} / W_{\text{irr}}$
--	---

Sin embargo, aún no existen datos comparativos de parámetros de modelos cinéticos multirespuesta de reacciones fotocatalíticas para producción de H₂ usando el sistema glicerol-agua que puedan ser usados para contrastar los parámetros estimados en este trabajo.

4.4 Caracterización de catalizador

Así mismo, los resultados de la determinación de las propiedades texturales, estructurales y ópticas de los catalizadores empleados se muestran en esta sección. Así las muestras analizadas se describen en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21 Muestras analizadas para determinación de propiedades texturales, estructurales y ópticas.

Identificación	Nombre de muestra	Análisis empleado	Composición		
			Pt (% peso)	TiO ₂ (% peso)	SBA-15 (% peso)
A	Pt/TiO ₂ SBA-15	DRS y DRX	1	9,9	89,1
B	Pt/TiO ₂	DRS	1	99	0
C	TiO ₂ -SBA-15	DRS	0	10	90
D	SBA-15	DRX	0	0	100

4.4.1 Espectrometría de reflectancia difusa

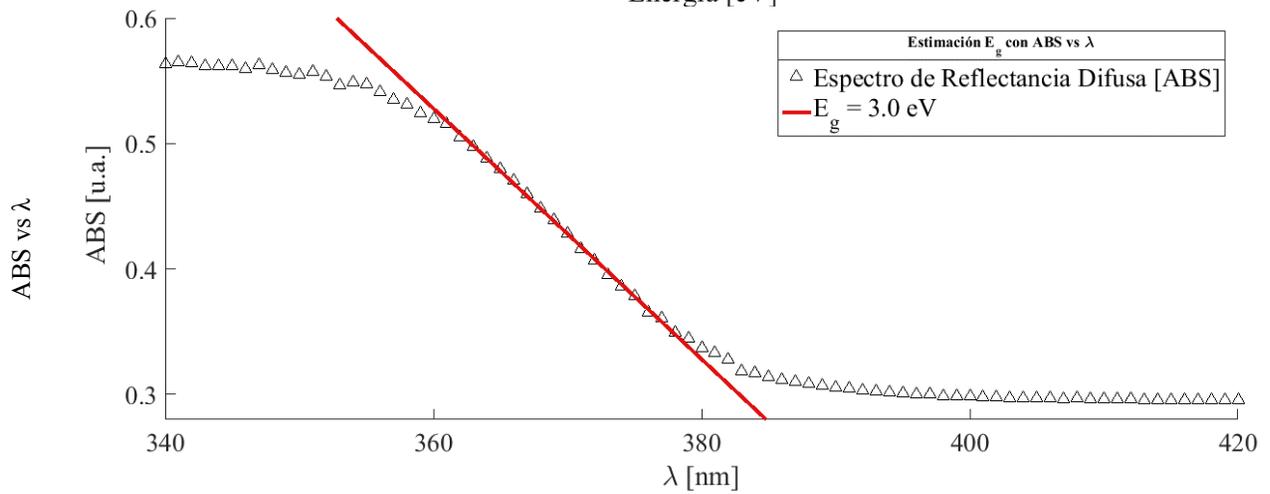
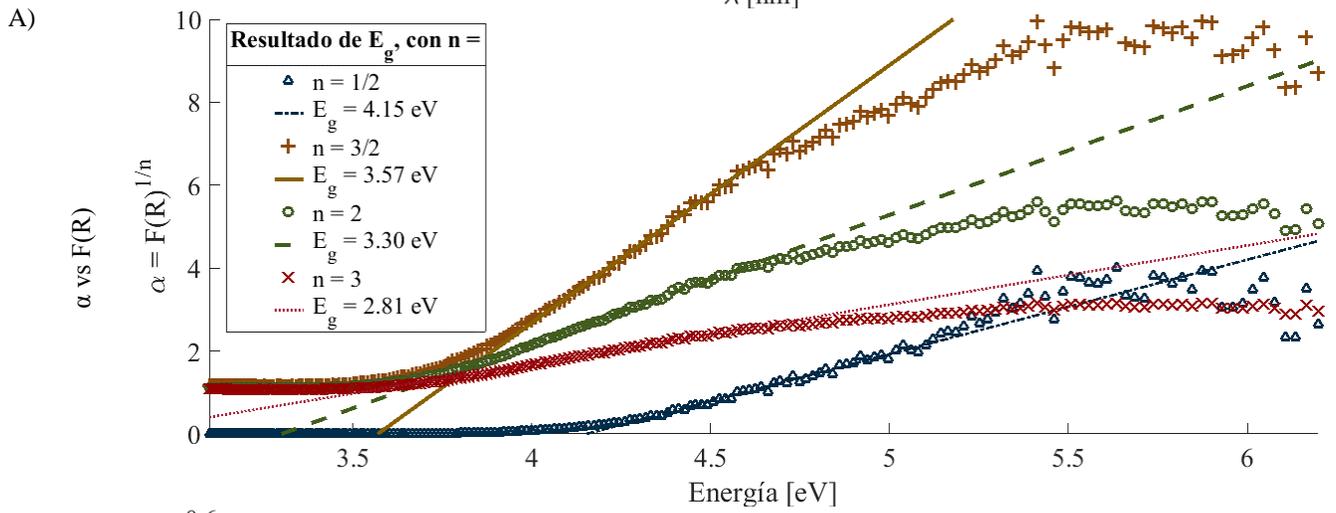
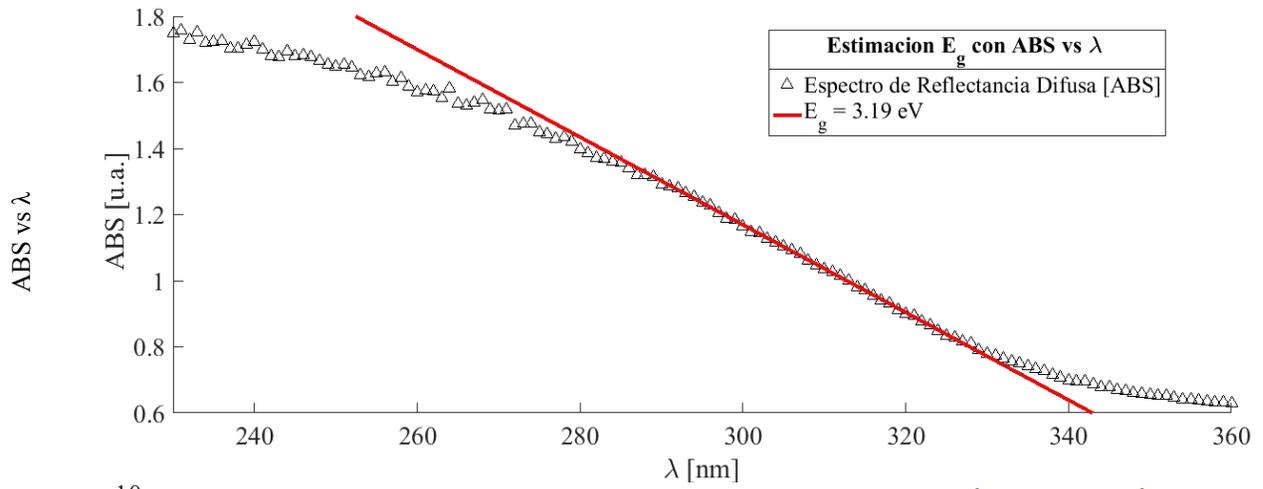
La caracterización del fotocatalizador se lleva a cabo bajo el procedimiento descrito en la sección 3. Las muestras analizadas por DRS que se muestran en la Tabla 4.21, donde se describe la composición del material.

Además, la descripción del procedimiento teórico se presenta en forma gráfica el cálculo de la energía de brecha energética para los materiales A, B y C. La búsqueda de la zona de comportamiento lineal de ABS vs λ y α vs E se realizó mediante un algoritmo que realiza el ajuste de los datos a curvas del tipo exponenciales y gaussianas, de donde se obtienen datos continuos de los espectros, de tal forma se hace posible la localización de los puntos de inflexión de las curvas.

De acuerdo con las Figuras 4.28 la estimación de la E_g por medio de ABS vs λ , la inclusión del soporte de sílice tiende a aumentar la E_g, esto se ve reflejado en la comparación de las muestras A y B. Lo anterior es de esperarse puesto que se ha reportado que las propiedades ópticas de la SBA-15 presentan una E_g de 6.11 eV, de acuerdo con Espinoza-Tapia (2017), lo que implica que la E_g esperada se debe encontrar entre la reportada para el TiO₂ (3.23 eV en fase anatasa) y la del soporte de sílice. Por otro lado, se

observa que la comparación de la muestra C con la B presenta disminución en la E_g , esto se debe a la inclusión del Pt, lo cual ha sido reportado por Guayaquil Sosa et al. (2017) en la síntesis de Pt/TiO₂.

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 3, la diferencia entre las E_g estimadas a diferentes coeficientes de transición electrónica, n , presentan menos variaciones con el tipo de transición electrónica supuesta con las muestras A y C que contienen el soporte de sílice, esto puede deberse a que el material tendrá un menor efecto del fenómeno fonónico y podría mantener sus propiedades prácticamente constantes con la variación de la temperatura del sistema. La situación anterior no se observa con las muestra B, que no incluye el soporte de sílice. Así, los materiales soportados podrían tener ventajas al tener un bajo efecto de la temperatura, pues la E_g podría permanecer prácticamente constante.



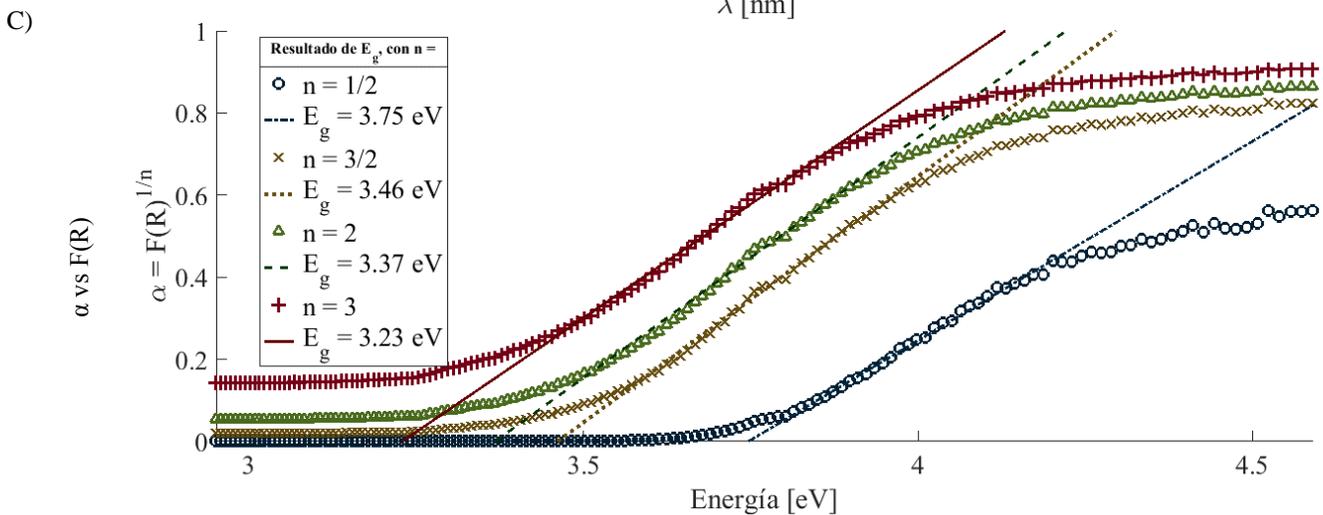
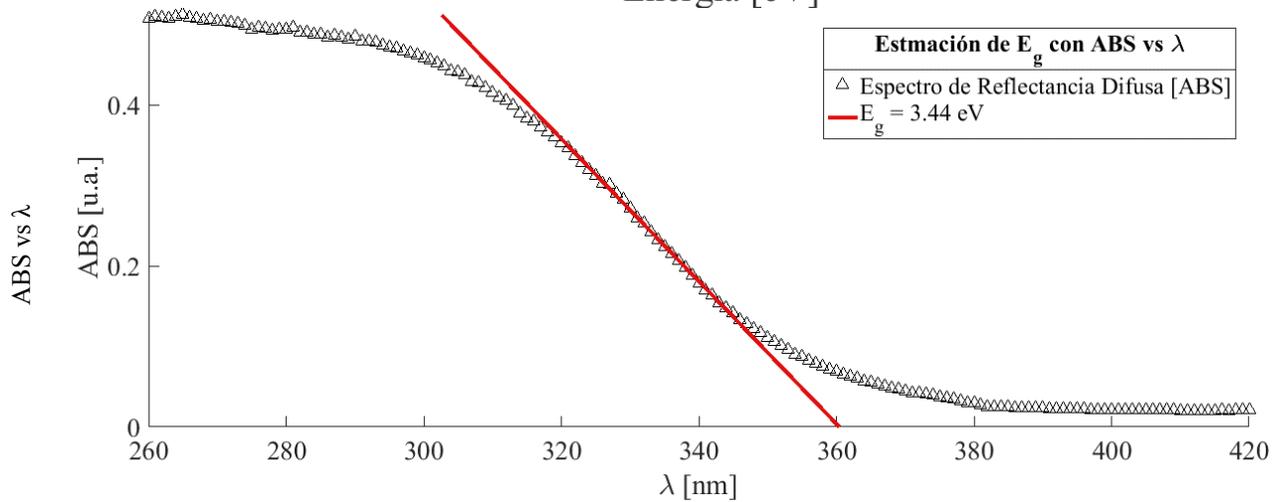
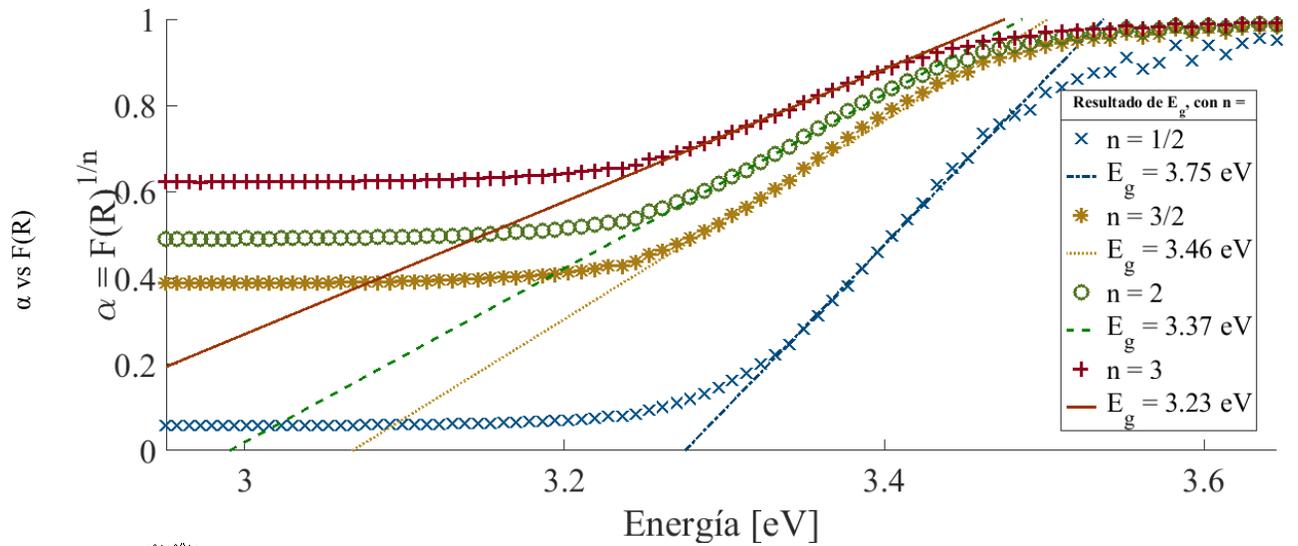


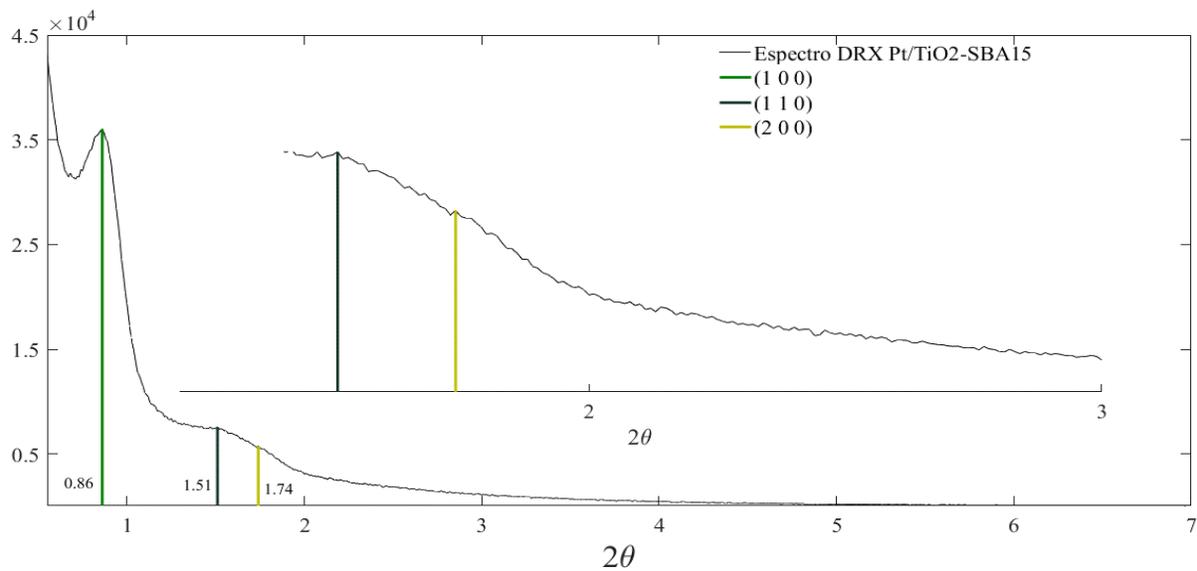
Figura 4.28 Resultados del análisis de DRS y estimación de la energía de brecha para las muestras A, B y C de la tabla 4.6.

Sin embargo, y en contraste con lo discutido anteriormente, la E_g podría del material de la muestra B podría presentar disminución al aumentar la temperatura de un sistema de reacción ya que, al considerar

una transición indirecta la E_g es notablemente disminuida en comparación con la estimada bajo la consideración de transición directa.

4.4.2 Difracción de rayos X

Las muestras analizadas por difracción de rayos X fueron las A y D de la Tabla 4.21. Los resultados del análisis de DRX a bajo ángulo se muestran en las 4.29 y 4.30. De acuerdo con la Figura 4.30, soporte de sílice presenta las reflexiones $d(100)$, $d(110)$ y $d(200)$, lo cual implica que el soporte contiene la estructura característica de la SBA-15. Por otro lado, al comparar las mismas reflexiones en el material de Pt/TiO₂-SBA-15, se presenta la disminución de las señales debidas a estas reflexiones, lo cual implica una ligera pérdida de la estructura ordenada hexagonal y la incorporación del TiO₂ y Pt en la estructura del mesoporoso de sílice. Así mismo, el corrimiento de las reflexiones $d(110)$ y $d(200)$ puede ser debido a la incorporación del Pt y del TiO₂.



Del mismo modo, la disminución de la intensidad de la señal debida a la reflexión del plano $d(100)$, implica la disminución del tamaño lineal de partícula. Esto puede deberse, principalmente, al método de impregnación en estado seco, en el cual el material es sometido a un tratamiento de molienda.

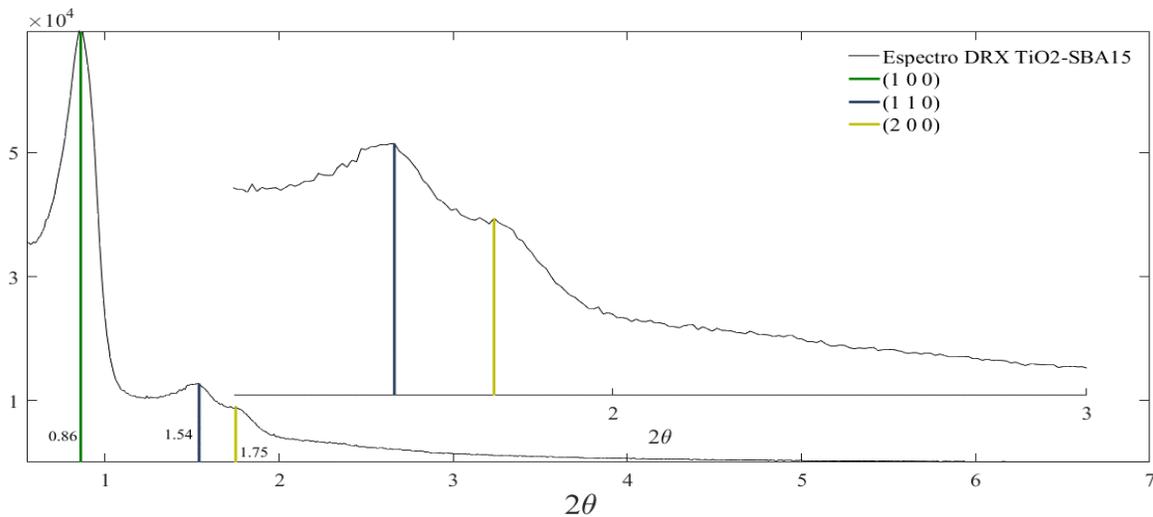


Figura 4.30 Patrón de DRX a bajo ángulo del material de SBA-15 previo a injerto de TiO_2 e impregnación de Pt.

Así mismo, los resultados del análisis de DRX a amplio ángulo para la muestra A de Pt/ TiO_2 -SBA-15 se presentan en la Figura 4.31, donde se observa la presencia de TiO_2 en fase anatasa y rutilo mediante La reflexiones de los planos R(101), R(200), R(211), R(220), R(002) y R(310) para rutilo, mientras que para anatasa se tienen las reflexiones A(101), A(004), A(200) y A(204), las cuales se encuentran en la carta cristalográfica JCPDS 21-1276 y 21-1272. Del mismo modo y de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 04-0802, se detecta la presencia de platino el cual se debe a la presencia de la reflexiones P(111), P(200) y P(220).

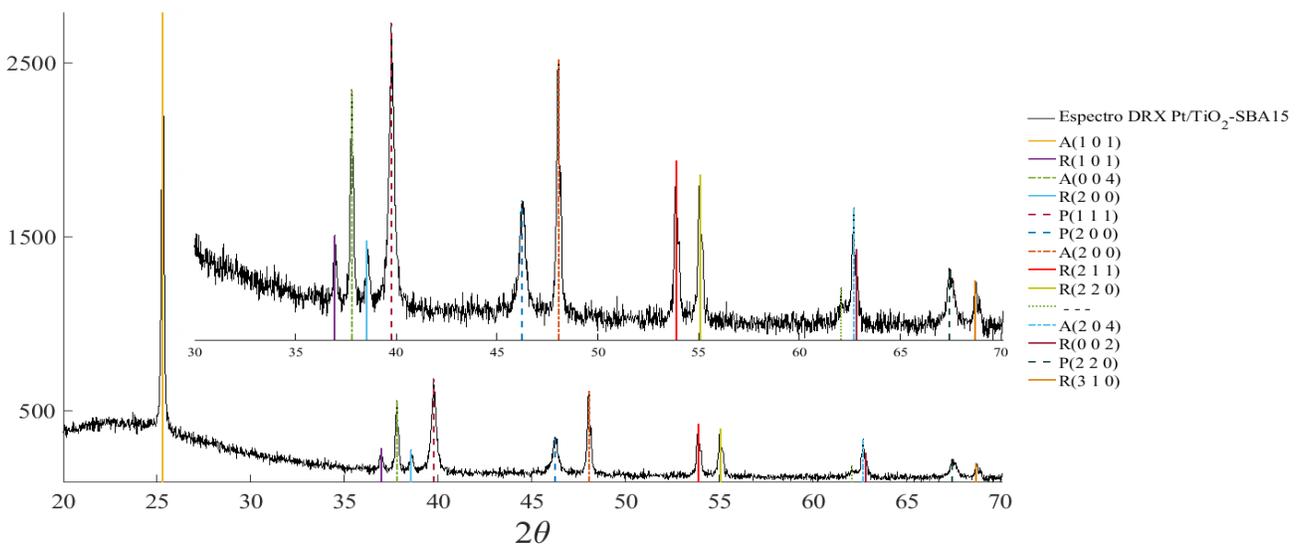


Figura 4.31 Patrón DRX a amplio ángulo del material de Pt/ TiO_2 -SBA-15.

De acuerdo con la Figura 4.31 se puede inferir que la fase de TiO_2 predominante en la muestra sólida es anatasa, esto es, pues de acuerdo con las cartas cristalográficas citadas anteriormente las señales presentadas por las reflexiones de los planos A(101) y R(110) son las más intensas para la fase anatasa y rutilo, respectivamente, en consecuencia al comparar ambas señales, se observa que R(110) presenta una señal nula y que A(101) se presenta abundantemente. Así mismo, el pico presentado por P(111) es atribuible a la presencia de platino y exhibe una señal abundante, lo cual podría indicar la formación de cristales de tamaño considerable.

Tabla 4.22 Resultados de la ecuación de Scherrer por medio del procesamiento de datos en Matlab para TiO_2 y Pt en el material resultante.

Reflexión	Intervalo de integración		$\max(I^*)$	$\max(2\theta^*)$	Área	$\beta(\times 10^3)$	D_p
	$2\theta_i$	$2\theta_f$	u.a.				
A(101)	24.93	25.64	2790	25.31	405.08	2.26	73.30
R(101)	36.79	37.09	283	36.95	15.78	1.50	113.66
A(004)	37.52	38.07	558	37.79	80.80	2.99	57.25
R(200)	38.40	38.85	273	38.54	26.08	3.31	51.84
P(111)	39.38	40.16	683	39.75	157.38	4.90	35.14
P(200)	45.61	46.91	349	46.24	89.83	7.14	24.65
A(200)	47.69	48.44	615	48.06	110.21	3.58	49.58
R(211)	53.55	54.22	424	53.89	68.22	3.57	50.93
R(220)	54.63	55.32	397	55.08	72.11	4.08	44.73
---	62.02	62.22	185	62.06	4.44	---	---
A(204)	62.43	62.80	335	62.69	30.55	1.93	98.34
R(002)	62.80	62.96	257	62.84	11.23	3.00	63.20
P(220)	66.94	67.88	221	67.43	45.47	7.16	27.16
R(310)	68.49	69.08	198	68.70	20.04	4.25	46.14

En la Tabla 4.22 se presentan los resultados obtenidos del procesamiento de datos con Matlab, en donde se tiene que el rango de integración para obtener el ancho β que se encuentra definido por el intervalo $[2\theta_i, 2\theta_f]$ utilizando la intensidad máxima encontrada en el mismo intervalo, $\max(I^*)$, encontrada en el ángulo $\max(2\theta^*)$. De tal forma que, con los datos mostrados en la Tabla 4.22 se puede calcular que el diámetro de partícula promedio para los cristales, así los resultados del diámetro de partícula para la fase rutilo es de 62 nm, mientras que el de anatasa es de 70 nm y lo de platino son de 29 nm. Los diámetros de los cristales de fase anatasa siguen el orden de magnitud de los obtenidos por Espinoza Tapia (2017), sin embargo, muestran un tamaño ligeramente mayor, lo cual podría implicar una disminución en la

eficiencia de la reacción, bajo el mismo contexto, el diámetro de partícula en este trabajo 14 veces mayor con la obtenida por Jiang et al. (2015), quien reporto la producción de H₂ utilizando fotocatalizadores de TiO₂-SBA-15 y 2%Pt con relación a la titania, con lo cual obtuvieron una rapidez de generación de H₂ de 7640 μmol/g_{cat}h, utilizando una carga de catalizador de 0.1g/mL de solución de metanol al 10% vol.

CAPÍTULO 5

5. Conclusiones y perspectivas

Los resultados presentados en este trabajo permitieron concluir que el material fotocatalítico basado en titania modificado con SBA-15 y Pt podría tener un efecto en los potenciales oxido-reducción del sistema fotocatalítico, esto se puede inferir debido a que la evaluación fotocatalítica de Pt/TiO₂ (1% peso de Pt) obtuvo resultados similares en producción de H₂ a los reportados en la literatura para la PCD de etanol acoplada a la PWS. Esto se puede deber a que la carga de Pt con relación al contenido de titania es mucho mayor al reportado en la literatura, (e.g. 0.5% a 2% en peso de Pt con relación al TiO₂ contenido), lo cual podría provocar otras rutas de reacción que no han sido estudiadas debido a que se ha reportado que la inclusión de un metal noble tiende a disminuir la energía de brecha, E_g, y por consiguiente la modificación del potencial de reducción en la banda de conducción. Además, la inclusión del soporte tiende a aumentar el valor de la E_g, modificando las rutas de reacción para la oxidación del agente de sacrificio y en la PWS. Sin embargo, lo anterior queda a perspectiva de estudio para la caracterización electrónica de los fotocatalizadores soportados en SBA-15, así el estudio brindaría información para el análisis termodinámico del proceso, es decir, discriminar rutas de reacción de acuerdo con su espontaneidad con relación a los potenciales de oxidación del material.

Bajo el mismo contexto, la perspectiva del desarrollo de fotocatalizadores puede ser realizada mediante la degradación de una molécula simple, tal como el etanol, pues de acuerdo con los resultados presentados en la sección 5.4, la degradación de glicerol, propilenglicol y etanol siguen la misma tendencia en la producción de H₂ en el fotocatalizador soportado en SBA-15. Además, se percibe que actualmente una forma estandarizada de mostrar la eficiencia en la producción de H₂ es mediante la PCD de etanol. Posteriormente al encontrar un fotocatalizador con una eficiencia notable, la PCD de glicerol podría ser estudiada, pues el glicerol comprende una molécula compleja y de difícil manipulación. Así, el modelado cinético procede de un estudio del material que se proyecta como un fotocatalizador eficiente. Así, y en contraste con lo presentado en este trabajo, el planteamiento de un diseño de experimentos para el desarrollo de un modelo cinético pretende obtener parámetros con significancia estadística, esto podría resultar al disminuir las varianzas de las variables, y así conseguir la significancia estadística del conjunto de parámetros estimados.

Por otro lado, el análisis de los datos experimentales obtenidos de la evaluación fotocatalítica en conjunto con la estimación de parámetros permiten determinar las rutas de reacción del sistema estudiado de tal forma que se plantearon modelos cinéticos, los cuales muestran valores razonables para la

descomposición de moléculas orgánicas y siguen la tendencia de la facilidad de degradación de componentes ligeros (i.e. la degradación de metanol es más rápida que la degradación de etanol), lo cual implica que los modelos cumplen, de cierto modo, la descripción del sistema bajo un modelo planteado bajo el enfoque fenomenológico. Así podemos tener el siguiente orden en los valores cinéticos de la degradación de los componentes intermediarios, $k_8'' > k_7'' > k_3'' > k_2'' > k_4'' > k_6'' > k_5''$, pues este patrón se repite en los parámetros estimados para los tres esquemas de reacción. Por lo cual, se puede determinar que los modelos posteriores usando fotocatalizadores soportados en mesoporosos de sílice, el orden podría repetirse. Así mismo, es preciso notar que la comparación de estos parámetros cinéticos para la degradación de las especies intermediarias supera notablemente el orden de magnitud, pues estos se mantienen en ordenes menores a $1 \times 10^{-1} \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, para k_j^{**} , mientras que k_8^{**} usando Pt/TiO₂-SBA-15 se comprende en ordenes de $1 \times 10^3 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Así mismo, la discriminación de modelo cinéticos basada en la significancia estadística de los parámetros por medio de la prueba t no puede realizarse por las cantidad de datos presentados, pues provoca valores altos en las varianzas y en consecuencia el análisis concluye en que los parámetros no son significantes. Así, la forma de discriminar los modelos cinéticos se puede hacer visualmente y con la matriz de correlación de los parámetros, donde se sabe que como criterio para la discriminación de modelos cinéticos se puede realizar por medio de la selección del modelo que presente las correlaciones mas bajas entre parámetros, además de mostrar un buen ajuste en comparación con los datos predichos con los datos observados. En consecuencia, la primera discriminación es entre los modelos cinéticos que describen los esquemas de reacción (b) y (c), en donde se encuentra que los parámetros estimados considerando la ponderación para H₂ presentan las correlaciones más bajas, comparando con los obtenidos con la ponderación nula de H₂. Como resultado de este análisis, se acepta que los parámetros que describen mejor el sistema son los que se encuentran en la Tabla 4.20 designados como b1 y c1. Sin embargo, al hacer la observación de las Figuras 4.23 a 4.26, se observa que el conjunto de parámetros b2 (Figura 4.24) brindan un mejor ajuste con las especies intermediarias con relación a los parámetros b1 (Figura 4.23), bajo esta discordancia es posible decidir que este modelo cinético puede ser ignorado. Así, el análisis del modelo del esquema de reacción (a) determina que al no presentar grandes variaciones entre la matrices de correlación para los parámetros a1 y a2, y dado que los parámetros a2 (Figura 4.21) presentan un mejor ajuste con los datos experimentales se decide que los parámetros a2 describen mejor la cinética. Por lo que, la discriminación del modelos cinético queda a perspectiva de validar

experimentalmente la presencia de otros intermediarios como acetol, situación que se asume en el esquema de reacción (c). Sin embargo, se puede aceptar que el modelo cinético que describe el esquema de reacción (a) con los parámetros a_2 describe aceptablemente la PCD de glicerol acoplada a la PWS utilizando Pt/TiO₂-SBA-15.

Además, mediante la estimación de parámetros utilizando el programa del apéndice A, se hace notar que es posible utilizar el método de Levenberg-Marquardt, para la estimación de parámetros de modelos cinéticos no lineales con los parámetros. Sin embargo, es necesario recalcar que la estimación puede realizarse mediante las herramientas de optimización de Matlab, no obstante, la herramienta de optimización ofrece el uso de métodos de mínimos cuadrados (i.e. Levenberg-Marquardt y Región de confianza), pese a esto, el uso de un lenguaje como Fortran 90 permite el desarrollo de herramientas de computo en un lenguaje libre y de fácil modificación, lo cual es necesario para la estimación de parámetros en modelos cinéticos en donde la escala de los datos experimentales difieren en el orden de magnitud. Así mismo, la programación modular permite un desarrollo ordenado de un programa, pues el programa modular de Fortran 90, utilizado en este trabajo permite una interface sencilla de usar y de modificar.

Así, la perspectiva de este trabajo consiste en el planteamiento de un diseño de experimento para el sistema glicerol-agua utilizando un fotocatalizador con composición óptima de Pt, TiO₂ y SBA-15 en función de la velocidad de producción de H₂, con lo cual se podría obtener un modelo cinético estadísticamente confiable y físicamente utilizable. Bajo el contexto de los métodos de síntesis del material catalítico, se propone mejorar la síntesis para la obtención de cristales soportados de diámetros pequeños. Por otro lado, la mejora del método de estimación de parámetros consiste en proponer un procedimiento que disminuya el tiempo de computo de la estimación de parámetros, pues de acuerdo con lo observado en este trabajo, el algoritmo aplicado en este trabajo siguiendo el método de LM se encuentra limitado por la integración del modelo diferencial, esto es, proponer un método de integración numérica que requiera menor tiempo de computo, tal como Runge-Kutta-Fehlberg 45 o algún método implícito, pues se ha provado que estos últimos brindan integraciones incondicionalmente estables.

Referencias

- Baoshun, L., Zhao, X. (Marzo de 2014). *Research Gate*. Obtenido de PubMed: <https://www.researchgate.net/publication/261186849>
- Bhandari, R., Trudewind, C. A., Zapp, P. (2013). Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - a review. *Journal of Cleaner Production*, xxx, 1-13.
- Brandhuber, P., Korshin, G. (2009). *Methods for the Detection of Residual Concentrations of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Processes*. Alexandria, VA: WaterReuse Foundation .
- Brosillon, S., Lhomme, L., Vallet, C., Bouzaza, A., Wolbert, D. (2008). Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 232-241.
- Cassano, A., Alfano, O. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis today*, 58, 167-197.
- Chintala, V., Subramanian, K. (2017). A comprehensive review on utilization of hydrogen in a compression ignition engine under dual fuel mode. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 472-491.
- Clarizia, L., Di Somma, I., Onofri, L., Andreozzi, R., Marotta, R. (2017). Kinetic modeling of hydrogen generation over nano-Cu(s)/TiO₂ catalyst through photoreforming of alcohols. *Catalysis Today*, 281, 117-123.
- Colín Luna, J. (2010). *Evaluación catalítica de Pt y NiMo soportados en arcilla modificada con Zr y SiO₂-Al₂O₃ en la hidrosulfuración e hidrogenación de moléculas modelo representativas de fracciones de diesel*. México D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Colín Luna, J., Medina Mendoza, A., De los Reyes, J., Escobar, J., Montoya De la Fuente, J., Surez, P. (2013). Efecto de la relación de Si/Al en la hidrosulfuración profunda de catalizadores de Pt/Al-MCM41. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12, 271-282.
- Constantinides, A., Mostoufi, N. (1999). Linear and Nonlinear Regression Analysis. En A. Constantinides, N. Mostoufi, *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications* (págs. 449-529). New Jersey: Prentice Hall.

- Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 37, 1954-1971.
- Escobedo, S., Serrano, B., de Lasa, H. (2013). Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 523-536.
- Escobedo, S., Serrano, B., Calzada, B., Moreira, J., de Lasa, H. (2016). Hydrogen production using platinum modified TiO₂ photocatalyst and organic scavenger. Kinetic Modeling. *Fuel*, 181, 438-449.
- Espinoza Tapia, J. C. (2017). *Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando nanomateriales de TiO₂, ZnO y CuO soportados en SBA-15*. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Fujita, S., Kawamori, H., Honda, D., Yoshida, H., Arai, M. (2016). Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol using NiO/TiO₂ catalyst: Effects of preparation and reaction conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, Accepted Manuscript.
- García Martínez, J., Colín Luna, J., Gónzales Brambila, M., Alvarado Perea, L. (2017). Selective adsorption of nitrogen compounds using silica-based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfuration. *Catalysis Today*, 305, 40-48.
- García Martínez, J., González Uribe, H., Gónzales Brambila, M., Colín Luna, J., Escobedo García, Y., López Gaona, A., Alvarado Perea, L. (2018). Selective adsorption of nitrogen compound using silica-based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfuration. *Catalysis Today*, 305, 40-48.
- García, J., Catillo, O., de los Reyes, J., Trejo, E., Montesinos, A. (2012). Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/Al₂O₃ catalyst: Part 1. *Chemical Engineering Journal*, 210, 53-62.
- Guayaquil Sosa, J., Calzada, A., Serrano, B., Escobedo, S., de Lasa, H. (2017). Hydrogen production via water dissociation using Pt-TiO₂ photocatalyst: an oxidation-reduction network. *Catalysts*, 7(11), 324.
- Guinebretère, R. (2006). *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. London, UK: ISTE Ltd.

- Hernández Mazatán, M. (2014). *Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea*. Distrito Federal: Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Holladay, J., Hu, J., King, D., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 244-260.
- Ibadurrohman, M., Ibadurrohman, V., Tristantini, D., Slamet. (2013). Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotubos . *International Journal of Energy Research* , 37, 1372-1381.
- Ibrahim, U. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Kano, Nigeria: Springer.
- industry, I. o. (2012). Energy Conversion and Management. *Energy conversion and management*, 63, 63-69.
- Ion, M., Loyalka, S. (2007). Fuel Cells. En S. Lee, J. Speight, S. Loyalka, *Handbook of alternative fuel technologies* (págs. 493-513). Boca Ratón, EEUU: CRC Press.
- Jiang, C., Yip, K., Parlett, C., Bayazit, M., Ching, C., Ruan, Q., Tang, J. (2015). Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 521, 133-139.
- Kennedy, J., Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P., Bouleghlimat, E., Issarapanacheewin, S. (2018). Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcoholc, and saccharides. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 356, 451-456.
- LI, S., LU, G., PENG, S., LI, Y., LI, M. (2009). Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. *Frontiers of Chemistry in China*, IV, 32-38.
- López, R., Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurment on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and technology*, 61,1-7.
- Martín, M. (2016). *Alternative Energy Sources and Technologies*. Salamanca, España: Springer.
- Medina Mendoza, A., Cortés Jácome, M., Toledo Antonio, J., Angeles Chávez, C., López Salinas, E., Cuauhtémoc López, I., Hernández, I. (2011). Higly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles

- on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 14-25.
- Mohanty, P., Pant, K., Mittal, R. (2015). Hydrogen generation from biomass materials: challenges and opportunities. *WIREs Energy and environment*, 4, 139-155.
- Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., de Lasa, H. (2011). TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit. *Chemical Engineering Science*, 66, 5813-5821.
- Nikolaidis, P., Pollikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611.
- Numai, T. (2015). *Fundamentals of semiconductors Lasers*. Japan: Springer Series in Optical Sciences.
- Ollis, D. (2005). Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach. *Journal of physical chemistry*, 109, 2439-2444.
- Panagiotopoulou, P., Karamerou, E., Kondarides, D. (2013). Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. *Catalysis Today*, 209, 91-98.
- Preethi, V., Kanmani, S. (2013). Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 561-575.
- Puga, A. (2016). Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 1-66.
- Ramachandran, R., Menon, R. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 593-598.
- Rao, C. (1961). *Ultra-Violet and Visible spectroscopy*. Butterworths, London: Butterworth Co. .
- Rasoulifard, M., Seyed, M., Amani-Ghadim, A., Keshavarz-babaeinezhad, N. (2016). Visible-light photocatalytic activity of chitosan/polyaniline/CdS nanocomposite: Kinetic studies and artificial neural network modeling. *Applied Catalysis A: General*, 514, 60-70.
- Silveira, J. (2017). *Sustainable Hydrogen Production Processes*. Guarantigueta, Brazil: Springer.

- Stewart, W., Caractios, M., Sorensen, J. (1992). Parameter Estimation from Multiresponse Data. *AIChE Journal*, 38, 5.
- Tan, T., Beydoun, D., Amal, R. (2003). Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. *Journal of photochemistry and photobiology*, 159, 273-280.
- Tasnadi-Asztalos, Z., Agachi, P., Cormos, C. (2015). Evaluation of energy efficient low carbon hydrogen production concepts based on glycerol residues from biodiesel production. *Hydrogen energy*, 40, 7017-7027.
- Valadés-Pelayo, P., Guayaquil, F., Serrano, B., de Lasa, H. (2015). Photocatalytic reactor under different external irradiance conditions: Validation of a fully predictive radiation absorption model. *Chemical Engineering Science*, 126, 42-54.
- Wallington, T. J., Anderson, J. E., De Kleine, R. D., Heiko Maas, H., Brandt, A. R., Keoleian, G. A. (2016). When Comparing Alternative Fuel-Vehicle systems, Life Cycle Assessment Studies Should Consider Trends in Oil Production. *Journal of Industrial Ecology*, 00, 000-000.
- Yu, D., Salmi, T. (2016). *Catalytic Kinetics*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier.

Apéndices

A. Algoritmo de Levenberg-Marquardt en Fortran 90

```
MODULE LM_TOOL
  USE MODEL_DATA
  USE SOLUTION_TOOLS

  CONTAINS

  FUNCTION ESTIMATION(EXPERIMENTALDEP, EXPERIMENTALIND, IDARRANGE, PARGUESS, PARMAX, PARMIN, PERTURBATION,
    ODEINITIALC, NUMPARAMETERS, NUMDATAPOINTSDEP, NUMDATAPOINTSIND, NUMVARDEP, NUMVARIND, NUMEXPSETS, NUMODES,
    NUMALG, INTEGSTEPS, ERRORAD, STATREP, USERWGHT)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
    ! *****DATA VARIABLES*****
    DIMENSION EXPERIMENTALDEP(NUMDATAPOINTSIND, NUMVARDEP, NUMEXPSETS)
    DIMENSION NUMDATAPOINTSDEP(NUMEXPSETS*NUMVARDEP)
    DIMENSION ODEINITIALC(NUMVARDEP, NUMEXPSETS)
    DIMENSION EXPERIMENTALIND(NUMDATAPOINTSIND, NUMVARIND)
    DIMENSION OBSINDEP(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARIND)
    DIMENSION OBSERVED(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP)
    DIMENSION EXPERIMENTAL(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP + NUMVARIND)
    DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NUMDATAPOINTSIND, NUMVARDEP, NUMEXPSETS) :: MODEL PREDICTION
    DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP + NUMVARIND) :: MODEL COMPLETE
    DIMENSION PREDICTED(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP, NUMPARAMETERS+2)
    DIMENSION PREDICTEDSET(NUMDATAPOINTSIND, NUMVARDEP, NUMEXPSETS)
    DIMENSION ESTIMATION(NUMPARAMETERS)
    DIMENSION IDARRANGE(NUMDATAPOINTSIND, NUMVARDEP, NUMEXPSETS)
    DIMENSION IDARRANGENET(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP)
    INTEGER STATREP
    ! *****ESTIMATION VARIABLES*****
    DIMENSION PARGUESS(NUMPARAMETERS), PARMAX(NUMPARAMETERS), PARMIN(NUMPARAMETERS), PER(NUMPARAMETERS),
    PERTURBATION(NUMPARAMETERS)
    DIMENSION PAR2EVAL(NUMPARAMETERS, 2 + NUMPARAMETERS)
    DIMENSION ICOUNTER(8)
    DOUBLE PRECISION LAMBDA
    DIMENSION DELTAPAR(NUMPARAMETERS, 2)
    DIMENSION RESIDUAL(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP, 2)
    DIMENSION RESIDUALSQ(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP, 2)
    DIMENSION RESIDUALWS(NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, NUMVARDEP, 2)
    DOUBLE PRECISION, OPTIONAL, DIMENSION(NUMVARDEP) :: USERWGHT
    DIMENSION WEIGHTS(NUMVARDEP, 2)
    DIMENSION DWEIGHTS(NUMVARDEP)
    DIMENSION SUMRSQ(3)
    DIMENSION SUMRWS(3)
    DOUBLE PRECISION, ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: JACOBIAN
    DOUBLE PRECISION, ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :, :) :: PREDISEL
    DOUBLE PRECISION, ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: OBSERSEL
    DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NUMDATAPOINTSIND, NUMPARAMETERS, NUMVARIND) :: JACOBIANOP
    DIMENSION OPMATRIX1(NUMPARAMETERS, NUMPARAMETERS)
    DIMENSION OPMATRIX2(NUMPARAMETERS, 1)
    DIMENSION JACSIZE(NUMVARDEP)
```

```

DIMENSION STAT_REPORT(31 + NUMPARAMETERS + NUMPARAMETERS, NUMVARDEP + NUMPARAMETERS)
DIMENSION SUMPRIORITY(2)
DIMENSION SDELTA( NUMPARAMETERS)
DOUBLE PRECISION INFINITY_VAL

IMAXW = 1000!000
IMAXE = 1000!000
INFINITY_VAL = 30.0D0 !*****

SUPPOSED INFINITY FOR T-SEARCH
LAMBDAI = 100.0D0
LAMBDA = LAMBDAI
SUMPRIORITY = (/0.0D0, 1.0D0/)

PAR2EVAL(1:NUMPARAMETERS,1) = PARGUESS

!-----SUPPOSED PERTURBATION-----
PER(1:NUMPARAMETERS) = PERTURBATION
!-----

!DATA FIXING
MODELPREDICTION = MODELDATA(NUMODES, NUMALG, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS, IDARRANGE, ODEINITIALC,
EXPERIMENTALIND, PARGUESS, NUMPARAMETERS, INTEGSTEPS, ERRORAD)
EXPERIMENTAL = DATARRANGE(EXPERIMENTALDEP, EXPERIMENTALIND, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS, NUMVARDEP,
NUMVARIND)
MODELCOMPLETE = DATARRANGE(MODELPREDICTION, EXPERIMENTALIND, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS, NUMVARDEP,
NUMVARIND)
IDARRANGENET = DATARRANGEINTEGER(IDARRANGE, NUMDATAPOINTSIND, NUMVARDEP, NUMEXPSETS)
OBSERVED = EXPERIMENTAL(:, NUMVARIND+1:NUMVARDEP+NUMVARIND)
PREDICTED(:, :, 1) = MODELCOMPLETE(:, NUMVARIND+1:NUMVARDEP+NUMVARIND)
ESTIMATION = PARGUESS
!***** SIZE DETERMINATION OF JACOBIAN MATRIXES *****
JACSIZE( 1:NUMVARDEP) = (/ (SUM(IDARRANGENET(:, IVARDEP))), IVARDEP = 1, NUMVARDEP) /)
!*****
!*****ESTIMATION USING LEVENBERG-MARQUARDT METHOD
!----- COUNTER INITIALIZATION -----
ICOUNTER = (/0,0,0,0,0,0,0,0/)
! ICOUNTER(1) : WEIGTHS ITERATION COUNTER
! ICOUNTER(2) : ESTIMATION ITERATION COUNTER PER WEIGHT ITERATION
! ICOUNTER(3) : AUXILIAR COUNTER FOR JACOBIAN COMPUTING
! ICOUNTER(4) : ESTIMATION ITERATION W/ LAMBDA DIMINUTION
! ICOUNTER(5) : ESTIMATION ITERATION W/ RISING LAMBDA
! ICOUNTER(6) : TOTAL ESTIMATION ITERATIONS
! ICOUNTER(7) : FOR STATISTIC REPORT
! ICOUNTER(8) : FOR PARAMETER MINVALUE OR MAXVALUE CHECKING
!-----
!----- REPORT WRITING -----
OPEN          (20, FILE='Levenberg-Marquardt REPORT.txt')
OPEN          (21, FILE='DETAILED INFORMATION.txt')
OPEN          (22, FILE='STATISTICAL REPORT.txt')

WRITE (20,*) '*****PARAMETER ESTIMATION REPORT*****'
WRITE (20,*) ''
WRITE (20,*) 'METHOD: Levenberg-Marquardt with weighed residuals'

```

```

WRITE (20,*) ''
WRITE (20,*) '-----INITIAL DATA-----'
WRITE (20,*) ''
WRITE (20,*) '                ARRAY OF EXPERIMENTAL AVAILABLE DATA'
DO IREPORT = 1, NUMEXPSETS
  WRITE (20,*) 'EXPERIMENTAL SET NUMBER (AVAILABLE DATA)', IREPORT
  WRITE (20,*) ''
  DO IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND
    WRITE (20,10) IDARRANGE(IDATA, :, IREPORT)
10 FORMAT(1X,50I11)
  ENDDO
  WRITE (20,*) ''
ENDDO

WRITE (20,*) '                ARRAY OF EXPERIMENTAL DATA'
DO IREPORT = 1, NUMEXPSETS
  WRITE (20,*) 'EXPERIMENTAL SET NUMBER', IREPORT
  WRITE (20,*) ''
  WRITE (20,*) 'INDEPENDENT VARIABLE      .....DEPENDENT VARIABLE(S).....'
  DO IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND
    WRITE (20,11) EXPERIMENTALIND(IDATA, :), EXPERIMENTALDEP(IDATA, :, IREPORT)
11 FORMAT(1X,50F16.5)
  ENDDO
  WRITE (20,*) ''
ENDDO

WRITE(20,*) 'NO. DEPENDENT VARIABLE          TOTAL EXPERIMENTAL DATA'
DO IREPORT = 1, NUMVARDEP
  WRITE(20,*) IREPORT, '          ', JACSIZE(IREPORT)
ENDDO
WRITE(20,*) ''
WRITE(20,*) '*****PARAMETER(S) ESTIMATION PROCEDURE*****'
WRITE(20,*) ''
WRITE(20,*) 'INITIAL VALUE OF LAMBDA(MARQUARDT PARAMETER) = ', LAMBDA
WRITE(20,*) 'MAXIMAL NUMBER OF WEIGHTS ITERATIONS = ', IMAXW
WRITE(20,*) 'MAXIMAL NUMBER OF PARAMETERS ITERATIONS = ', IMAXE
WRITE(20,*) '-----PARAMETERS INITIAL DATA-----'
WRITE(20,*) 'INITIAL PARAMETER PERTURBATIONS'
WRITE(20,*) '  NO. PARAMETER    PARAMETER GUESS          PERTURBATIONS'
DO IREPORT = 1, NUMPARAMETERS
  WRITE(20,*) IREPORT, '    ', PARGUESS(IREPORT), '    ', PER(IREPORT)
ENDDO
WRITE(20,*) ''
!-----
! ***** WEIGHTS COMPUTING *****
!-----SUPPOSED WEIGHTS -----
IF (.NOT. PRESENT(USERWGHT)) THEN

IF (MINVAL(JACSIZE) < NUMPARAMETERS) THEN
WRITE(20,*) '*****'
WRITE(20,*) 'WEIGHTS WERE COMPUTED DIRECTLY FROM SQUARED RESIDUALS'
WRITE(20,*) '-----'

```

```

WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1) = (/ (1.0D0, I = 1,NUMVARDEP) /)
ELSE
WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1) = WEIGHT(NUMVARDEP, NUMDATAPOINTSIND, NUMPARAMETERS, IDARRANGENET, PREDICTED(:, :,1),
OBSERVED)
ENDIF
ELSE

WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1) = USERWGHT
IPRIORITY = 1
DO ICHECK = 1, NUMVARDEP
  IF ( WEIGHTS(IPRIORITY,1) < WEIGHTS(ICHECK,1) ) THEN
    IPRIORITY = ICHECK
  ENDIF
ENDDO
PRINT*, IPRIORITY

ENDIF

WEIGHTS(1:NUMVARDEP,2) = (/ (0.0D0, I = 1,NUMVARDEP) /)
DO IWEIGHT = 1, IMAXW
  PER(1:NUMPARAMETERS) = PERTURBATION
  ICOUNTER(1) = ICOUNTER(1) + 1
  ICOUNTER(4:5) = (/0,0/)
  LAMBDA = LAMBDAI
  !-----REPORT WRITING-----
  WRITE(20,*) '*****'
  WRITE(20,*) 'ITERATION ON WEIGHTS NO. ', ICOUNTER(1)
  WRITE(20,*) '-----'
  WRITE(20,*) 'NO. VARIABLE          WEIGHT'
  DO IREPORT = 1, NUMVARDEP
    WRITE(20,*) IREPORT, '          ', WEIGHTS(IREPORT,1)
  ENDDO
  WRITE(20,*) ''
  !-----
  ! ***** PARAMETER ESTIMATION *****
  DO IPARAMETER = 1,NUMPARAMETERS
    PAR2EVAL(:,IPARAMETER+1) = PAR2EVAL(:,1)
    PAR2EVAL(IPARAMETER,2+NUMPARAMETERS) = 0.0D0
    PAR2EVAL(IPARAMETER,IPARAMETER+1) = PAR2EVAL(IPARAMETER,1) + DABS(PAR2EVAL(IPARAMETER,1)) *
PER(IPARAMETER)
  ENDDO

  DELTAPAR(1:NUMPARAMETERS,1) = (/ (PAR2EVAL(IPARAMETER,IPARAMETER+1) - PAR2EVAL(IPARAMETER,1) ,
IPARAMETER = 1, NUMPARAMETERS) /)

  ICOUNTER(2) = 0

  DO IEST = 1, IMAXE

    ICOUNTER(2) = ICOUNTER(2) + 1
    ICOUNTER(6) = ICOUNTER(6) + 1
  !----- EVALUATION OF CORRECTED PARAMETERS (SUPPOSED)-----

```

```

DO IPARAMETER = 2, 1+NUMPARAMETERS
    MODELPREDICTION = MODELDATA(NUMODES, NUMALG, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS, IDARRANGE,
ODEINITIALC, EXPERIMENTALIND, PAR2EVAL(:,IPARAMETER), NUMPARAMETERS, INTEGSTEPS, ERRORAD)

    MODELCOMPLETE = DATARRANGE(MODELPREDICTION, EXPERIMENTALIND, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS,
NUMVARDEP, NUMVARIND)

    PREDICTED(:, :, IPARAMETER) = MODELCOMPLETE(:, NUMVARIND+1:NUMVARDEP+NUMVARIND)
ENDDO
!-----
!----- SQUARED RESIDUALS COMPUTING -----
SUMRSQ(1:3) = (/ (0.0D0, ISUM = 1,3) /)
SUMRWS(1:3) = (/ (0.0D0, ISUM = 1,3) /)

DO IVARD = 1, NUMVARDEP
    RESIDUAL(1:NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, IVARD,1) = (/ ( INTEGERTODOUBLE(IDARRANGENET(IDATA,
IVARD)) * (OBSERVED(IDATA, IVARD) - PREDICTED(IDATA, IVARD, 1)) , IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS) /)
    RESIDUALSQ(1:NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, IVARD,1) = (/ (RESIDUAL(IDATA, IVARD, 1) ** 2.0D0 ,
IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS) /)
    RESIDUALWS(1:NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, IVARD,1) = (/ (WEIGHTS(IVARD,1) * RESIDUALSQ(IDATA,
IVARD, 1) , IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS) /)
ENDDO
!-----
!----- SQUARED RESIDUAL SUM -----
DO IVARD = 1, NUMVARDEP
    SUMRSQ(1) = SUM(RESIDUALSQ(:, IVARD,1)) + SUMRSQ(1)
    SUMRWS(1) = SUM(RESIDUALWS(:, IVARD,1)) + SUMRWS(1)
ENDDO
!-----
!----- INITIALIZATION OF OPERATION MATRIXES -----
OPMATRIX1(1:NUMPARAMETERS, 1:NUMPARAMETERS) = MCEROS(NUMPARAMETERS, NUMPARAMETERS)
OPMATRIX2(1:NUMPARAMETERS,1) = (/ (0.0D0, IPAR = 1, NUMPARAMETERS) /)
!-----
!----- JACOBIAN COMPUTING & OPERATION MATRIXES COMPUTING-----
DO IVARDEP = 1, NUMVARDEP
    ALLOCATE ( PREDISEL(JACSIZE(IVARDEP), NUMVARDEP, 1 + NUMPARAMETERS) )
    ALLOCATE ( OBSERSEL(JACSIZE(IVARDEP), NUMVARDEP) )

    ICOUNTER(3) = 0

    DO ISELECT = 1, NUMDATAPOINTSIND * NUMEXPSETS

        IF ( IDARRANGENET(ISELECT,IVARDEP) == 1 ) THEN

            ICOUNTER(3) = ICOUNTER(3) + 1

            PREDISEL(ICOUNTER(3),IVARDEP, 1:NUMPARAMETERS+1) = (/ (PREDICTED(ISELECT, IVARDEP,
IPARAMETER), IPARAMETER = 1, NUMPARAMETERS+1) /)

            OBSERSEL(ICOUNTER(3), IVARDEP) = OBSERVED(ISELECT, IVARDEP)

```

```

ENDIF

ENDDO

ALLOCATE ( JACOBIAN(JACSIZE(IVARDEP), NUMPARAMETERS) )

JACOBIAN(1:JACSIZE(IVARDEP),1:NUMPARAMETERS) = RESHAPE( (/ ((/ (
(PREDISEL(IROW,IVARDEP,ICOLUMN+1) - PREDISEL(IROW,IVARDEP,1)) / DELTAPAR(ICOLUMN,1), IROW = 1,
JACSIZE(IVARDEP)) /), ICOLUMN = 1, NUMPARAMETERS) /), (/JACSIZE(IVARDEP), NUMPARAMETERS/))
OPMATRIX1 = OPMATRIX1 + WEIGHTS(IVARDEP,1) * PRODUCTM( TRANSPOSE(JACOBIAN), JACOBIAN, (/
NUMPARAMETERS,JACSIZE(IVARDEP) /),(/ JACSIZE(IVARDEP),NUMPARAMETERS /) )
OPMATRIX2 = OPMATRIX2 + WEIGHTS(IVARDEP,1) * PRODUCTM( TRANSPOSE(JACOBIAN), OBSERSEL(:,IVARDEP)
- PREDISEL(:,IVARDEP,1), (/ NUMPARAMETERS,JACSIZE(IVARDEP) /), (/ JACSIZE(IVARDEP),1 /) )

!-----DEALLOCATION OF ALLOCATABLES: JACOBIAN & PREDISEL -----
DEALLOCATE (JACOBIAN)
DEALLOCATE (PREDISEL)
DEALLOCATE (OBSERSEL)
!-----
ENDDO
!-----
!----- PARAMETER CORRECTIONS COMPUTING -----
DELTAPAR(1:NUMPARAMETERS,2:2) = PRODUCTM( INVM( LAMBDA * IDENTIDAD(NUMPARAMETERS) + OPMATRIX1 ,
NUMPARAMETERS) , OPMATRIX2, (/NUMPARAMETERS,NUMPARAMETERS/), (/NUMPARAMETERS,1/))
!-----
!----- CORRECTED PARAMETERS -----
PAR2EVAL(1:NUMPARAMETERS,2+NUMPARAMETERS) = PAR2EVAL(1:NUMPARAMETERS,1) +
DELTAPAR(1:NUMPARAMETERS,2)
!-----
!----- EVALUATION OF CORRECTED PARAMETERS (COMPUTED)-----
MODELPREDICTION = MODELDATA(NUMODES, NUMALG, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS, IDARRANGE, ODEINITIALC,
EXPERIMENTALIND, PAR2EVAL(:,2+NUMPARAMETERS), NUMPARAMETERS, INTEGSTEPS, ERRORAD)
MODELCOMPLETE = DATARRANGE(MODELPREDICTION, EXPERIMENTALIND, NUMDATAPOINTSIND, NUMEXPSETS,
NUMVARDEP, NUMVARIND)
PREDICTED(:, :, 2+NUMPARAMETERS) = MODELCOMPLETE(:, NUMVARIND+1:NUMVARDEP+NUMVARIND)
!-----
!-----REPORT WRITING & PARAMETER CHECKING-----
WRITE(20,*) 'MAXVALUE AND MINVALUE USER DEFINED CHECK'
WRITE(20,*) 'PARAMETER ADJUSTED TO: '

DISCFORPAR = 0.0D0
DO IREPORT = 1, NUMPARAMETERS
  IF (PAR2EVAL(IREPORT,2+NUMPARAMETERS) > PARMAX(IREPORT)) THEN

    PAR2EVAL(IREPORT,2+NUMPARAMETERS) = PAR2EVAL(IREPORT,1)
    DELTAPAR(IREPORT,2) = 0.0D0
    ICOUNTER(8) = 1

  ELSEIF (PAR2EVAL(IREPORT,2+NUMPARAMETERS) < PARMIN(IREPORT)) THEN

    PAR2EVAL(IREPORT,2+NUMPARAMETERS) = PAR2EVAL(IREPORT,1)

```

```

DELTAPAR(IREPORT,2) = 0.0D0
ICOUNTER(8) = 1

ELSE

ICOUNTER(8) = 0
DISCFORPAR = DISCFORPAR + DABS(DABS(PAR2EVAL(IREPORT,2+NUMPARAMETERS)) -
DABS(PAR2EVAL(IREPORT,1)))

ENDIF

IF (ICOUNTER(8) /= 0) THEN

WRITE(20,*) IREPORT, '          ', PAR2EVAL(IREPORT,NUMPARAMETERS+2)

ELSE
WRITE(20,*) IREPORT, '          PARAMETER IS WITHIN USER DEFINED LIMIT          '
ENDIF
ENDDO
!-----
!----- SQUARED RESIDUALS COMPUTING -----
DO IVARD = 1, NUMVARDEP
RESIDUAL(1:NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, IVARD,2) = (/ ( INTEGERTODOUBLE(IDARRANGENET(IDATA,
IVARD)) * (OBSERVED(IDATA, IVARD) - PREDICTED(IDATA, IVARD, NUMPARAMETERS+2)) ), IDATA = 1,
NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS) /)
RESIDUALSQ(1:NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, IVARD,2) = (/ (RESIDUAL(IDATA, IVARD, 2) ** 2.0D0 ,
IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS) /)
RESIDUALWS(1:NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS, IVARD,2) = (/ (WEIGHTS(IVARD,1) * RESIDUALSQ(IDATA,
IVARD, 2) ), IDATA = 1, NUMDATAPOINTSIND*NUMEXPSETS) /)
ENDDO
!-----
!----- SQUARED RESIDUAL SUM -----
DO IVARD = 1, NUMVARDEP
SUMRSQ(2) = SUM(RESIDUALSQ(:, IVARD,2)) + SUMRSQ(2)
SUMRWS(2) = SUM(RESIDUALWS(:, IVARD,2)) + SUMRWS(2)
ENDDO
!-----
!-----REPORT WRITING-----
WRITE(20,*) 'DISCRIMINANTS RESULT AT ESTIMATION ITERATION NO. ', ICOUNTER(2), 'AT WEIGHT ITERATION
NO. ', ICOUNTER(1)
WRITE(20,*) 'SQUARED RESIDUALS ERROR  WEIGHTED SR ERROR      TOT. COMPUTED CORRECTION ERROR'
WRITE(20,*) DABS((SUMRSQ(2) - SUMRSQ(1))/SUMRSQ(1)), DABS((SUMRWS(2) - SUMRWS(1))/SUMRWS(1)) ,
DISCFORPAR
WRITE(20,*) 'NO. PARAMETER          COMPUTED PARAMETERS          COMPUTED CORRECTIONS'
DO IREPORT = 1, NUMPARAMETERS
WRITE(20,*) IREPORT, '          ', PAR2EVAL(IREPORT,NUMPARAMETERS+2) , '          ',
DELTAPAR(IREPORT,2)
ENDDO
WRITE(20,*) 'SQUARED RESIDUALS RESULT @COMPUTED PARAMETERS = ', SUMRSQ(2)
WRITE(20,*) 'WEIGHTED S. RESIDUALS R. @COMPUTED PARAMETERS = ', SUMRWS(2)
WRITE(20,*) 'LAST SQUARED RESIDUALS RESULT @COMPUTED PARAMETERS = ', SUMRSQ(1)

```



```

PER(1:NUMPARAMETERS) = PERTURBATION
ICOUNTER(5) = ICOUNTER(5) + 1
ELSEIF ( SUMRSQ(2) < SUMRSQ(1) ) THEN
PAR2EVAL(:,1) = PAR2EVAL(:,NUMPARAMETERS+2)
DELTAPAR(:,1) = DELTAPAR(:,1)
PREDICTED(:,1) = PREDICTED(:,NUMPARAMETERS+2)
IF (PRESENT(USERWGHT)) THEN
SUMPRIORITY(2) = SUM(RESIDUALSQ(:,IPRIORITY,2))
ENDIF
LAMBDA = 0.1D0 * LAMBDA
ICOUNTER(4) = ICOUNTER(4) + 1
ENDIF
WRITE(20,*) 'SQUARED RESIDUALS DIFFERENCE   =', (SUMRSQ(2) - SUMRSQ(1))
WRITE(20,*) 'WEIGHTED S. RESIDUAL DIFFERENCE = ', (SUMRWS(2) - SUMRWS(1))
WRITE(20,*) 'FINAL VALUE OF LAMBDA           = ', LAMBDA
WRITE(20,*) 'NO. PARAMETER           SAVED PARAMETER           SAVED CORRECTION'
DO IREPORT = 1, NUMPARAMETERS
WRITE(20,*) IREPORT, ' ', PAR2EVAL(IREPORT,1) , ' ', DELTAPAR(IREPORT,1)
ENDDO
WRITE(20,*) ''
ELSE
WRITE(20,*) '***** ITERATIONS ON PARAMETERS FINISHED *****'
WRITE(20,*) '----- CRITERIA HAS BEEN REACHED -----'
WRITE(20,*) '-----'
WRITE(20,*) PAR2EVAL(:,1)
EXIT

ENDIF
ENDDO
!-----
!----- DECISIONS FOR PARAMETER WEIGHTS BUCLE-----
!----- WEIGHTS COMPUTING -----
IF (PRESENT(USERWGHT)) THEN
IF ( SUMPRIORITY(2) > SUMPRIORITY(1) ) THEN
WEIGHTS(1:NUMVARDEP,2) = WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1)
WEIGHTS(IPRIORITY,2) = WEIGHTS(IPRIORITY,1) + 1.0D0
ENDIF
ELSE
WEIGHTS(1:NUMVARDEP,2) = WEIGHT(NUMVARDEP, NUMDATAPOINTSIND, NUMPARAMETERS, IDARRANGENET,
PREDICTED(:,NUMPARAMETERS+2), OBSERVED)
ENDIF
DWEIGHTS(1:NUMVARDEP) = (/ ( DABS(WEIGHTS(IWEIGHT,1) - WEIGHTS(IWEIGHT,2)) , IWEIGHT = 1,NUMVARDEP ) /)
IF ( MAXVAL(DWEIGHTS(1:NUMVARDEP)) > ERRORAD ) THEN
WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1) = WEIGHTS(1:NUMVARDEP,2)
ELSEIF ( MAXVAL(DWEIGHTS(1:NUMVARDEP)) <= ERRORAD ) THEN
!-----REPORT WRITING-----
WRITE(20,*) 'WEIGHTS COMPUTED AT ITERATION ON WEIGHTS = I - 1'
WRITE(20,*) 'FOR VARIABLE = 1 ... N'
WRITE(20,11) WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1)
WRITE(20,*) 'WEIGHTS COMPUTED AT ITERATION ON WEIGHTS = I'
WRITE(20,*) 'FOR VARIABLE = 1 ... N'
WRITE(20,11) WEIGHTS(1:NUMVARDEP,2)

```

```

WRITE(20,*) '*****ITERATIONS ON WEIGHTS FINISHED*****'
WRITE(20,*) '-----'
WRITE(20,*) PAR2EVAL(:,1)
ESTIMATION = PAR2EVAL(:,1)

!-----
EXIT
ELSEIF (IWEIGHT >= IMAXW) THEN
!-----REPORT WRITING-----
WRITE(20,*) 'WEIGHTS COMPUTED AT ITERATION ON WEIGHTS = I - 1'
WRITE(20,*) 'FOR VARIABLE = 1 ... N'
WRITE(20,11) WEIGHTS(1:NUMVARDEP,1)
WRITE(20,*) 'WEIGHTS COMPUTED AT ITERATION ON WEIGHTS = I'
WRITE(20,*) 'FOR VARIABLE = 1 ... N'
WRITE(20,11) WEIGHTS(1:NUMVARDEP,2)
WRITE(20,*) '*****ITERATIONS ON WEIGHTS FINISHED*****'
WRITE(20,*) '*****DUE TO MAXIMAL ITERATIONS ON WEIGHT REACHED *****'
WRITE(20,*) '-----'
WRITE(20,*) PAR2EVAL(:,1)
ESTIMATION = PAR2EVAL(:,1)

!-----
ENDIF
ENDDO
! STATISTICS(PARAMETERS, IDARRANGE_SET, IDARRANGE_NET, DATA_IND, DATA_OBSDEP, DATA_OBSDEPNET,
DATA_PREDICTED, DATA_PREDICTEDNET, WEIGHTS, OPMATRIX1, NUMPARAMETERS, NUMVARDEP, NUMOBSIND, NUMEXPSETS,
NUMOBSPVAR)
DO I=1,NUMEXPSETS
PREDICTEDSET(:,I) = PREDICTED((I-1)*NUMDATAPOINTSIND + 1:NUMDATAPOINTSIND*I, :,1)
ENDDO
IF (STATREP /= 0) THEN
STAT_REPORT = STATISTICS(PAR2EVAL(:,1), IDARRANGE, IDARRANGENET, EXPERIMENTALIND, EXPERIMENTALDEP,
OBSERVED, PREDICTEDSET, PREDICTED(:, :,1), WEIGHTS(:,1), OPMATRIX1, NUMPARAMETERS, NUMVARDEP, NUMDATAPOINTSIND,
NUMEXPSETS, JACSIZE, INFINITY_VAL)
!-----STATISTICS REPORT WRITING-----
-----
WRITE (22,*) '*****STATISTICS REPORT*****'
WRITE (22,*) ' 1.- STATISTICAL ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA: UNWEIGHTED'
WRITE (22,*) ''
WRITE (22,2) 'NO. OF VARIABLE TOTAL DATA D. OF FREEDOM SUM OF S.R. VARIANCE STD DEVIATION'
2 FORMAT(A87)
DO IREPORT = 1, NUMVARDEP
WRITE (22, 1) IREPORT, JACSIZE(IREPORT), INT(STAT_REPORT(1,IREPORT)), STAT_REPORT(5,IREPORT),
STAT_REPORT(6,IREPORT), STAT_REPORT(7,IREPORT)
1 FORMAT(1X,I8,2I15,3F15.4 )
ENDDO
WRITE (22,*) ''
WRITE (22,*) ' 2.- STATISTICAL ANALYSIS OF GLOBAL EXPERIMENTAL DATA: WEIGHTED'
WRITE (22,*) ''
WRITE (22,3) 'TOTAL DATA D. OF FREEDOM SUM OF S.R. VARIANCE STD DEVIATION'
3 FORMAT(A70)
WRITE (22, 4) INT(STAT_REPORT(9,1)), INT(STAT_REPORT(8,1)), SUM(STAT_REPORT(10,1:NUMVARDEP)),
STAT_REPORT(11,1), STAT_REPORT(12,1)
4 FORMAT(1X,I8,I15,2F13.4,F18.4 )

```

```

WRITE (22,*) ''
WRITE (22,*) ' 3.- STATISTICAL ANALYSIS OF REGRESSION: PARAMETERS '
WRITE (22,*) ''
WRITE (22,5) 'NO. OF PARAMETER P. VALUE STD DEVIATION |CONFINDENCE INTERVAL| T-FROM PAR. T-
STUDENT DECISION'
5 FORMAT(A107)
DO IREPORT = 1, NUMPARAMETERS
WRITE (22,6) IREPORT, PAR2EVAL(IREPORT,1), STAT_REPORT(23,IREPORT), STAT_REPORT(26,IREPORT),
STAT_REPORT(27,IREPORT), STAT_REPORT(24,IREPORT), STAT_REPORT(25,1), INT(STAT_REPORT(30,IREPORT))
6 FORMAT(1X,I8,E18.5,5F14.4,I6)
ENDDO
WRITE (22,*) ''

WRITE (22,*) ' 4.- STATISTICAL ANALYSIS OF REGRESSION: CONFIDENCE LIMITS FOR VARIABLES '
WRITE (22,*) ''
WRITE (22,7) 'NO. OF VARIABLE D. OF FREEDOM R. VARIANCE CONFIDENCE LIMIT (+/-)'
7 FORMAT(A70)
DO IREPORT = 1, NUMVARDEP
WRITE (22, 8) IREPORT,INT(STAT_REPORT(3,IREPORT)), STAT_REPORT(16,IREPORT), STAT_REPORT(29,IREPORT)
8 FORMAT(1X,I10,I16,2F17.4 )
ENDDO
WRITE (22,*) ''
ICOUNTER(7) = 31
WRITE (22,*) ' 5.- COVARIANCE ANALYSIS: VARIANCE-COVARIANCE MATRIX '
DO IREPORT = 1,NUMPARAMETERS
WRITE(22,9) STAT_REPORT(31+IREPORT,1:NUMPARAMETERS)
ICOUNTER(7) = ICOUNTER(7) + 1
ENDDO
WRITE(22,*) ''

WRITE (22,*) ' 6.- COVARIANCE ANALYSIS: CORRELATION COEFICENTS MATRIX '
DO IREPORT = 1,NUMPARAMETERS
WRITE(22,9) STAT_REPORT(ICOUNTER(7)+IREPORT,1:NUMPARAMETERS)
ENDDO
9 FORMAT(1X,15F16.5)
WRITE(22,*) ''
ENDIF

END FUNCTION ESTIMATION
!-----
FUNCTION DATARRANGE(DATADEP, DATAIND, NUMDATAIND, NUMSET, NUMVARDEP, NUMVARI)!, IOPTION)
END FUNCTION DATARRANGE

FUNCTION DATARRANGEINTEGER(IDATA, NUMDATAROW, NUMDATACOLUMN, NUMSET)
END FUNCTION DATARRANGEINTEGER

FUNCTION WEIGHT(NUMRESPONSES, NUMDATAROW, NUMPARAMETERS, IDAGLOBAL, PREDICTEDFULL, OBSERVEDFULL)
END FUNCTION WEIGHT

FUNCTION STATISTICS(PARAMETERS, IDARRANGE_SET, IDARRANGE_NET, DATA_IND, DATA_OBSDEP, DATA_OBSDEPNET,
DATA_PREDICTED, DATA_PREDICTEDNET, WEIGHTS, OPMATRIX1, NUMPARAMETERS, NUMVARDEP, NUMOBSIND, NUMEXPSETS,
NUMOBSPVAR, INFINITY_VAL)

```

```

END FUNCTION STATISTICS

FUNCTION PT_STUD(T2EVAL, IDEG_FREE)
ENDFUNCTION PT_STUD

FUNCTION PT_STUD_INT(T2EVAL, IDEG_FREE, INFINITY_VAL)
ENDFUNCTION PT_STUD_INT

END MODULE LM_TOOL

```

B. Métodos cromatográficos

B.2. Análisis de muestras gaseosas

Cromatógrafo de Gases: HP 5890 Plus II
 Gas acarreador: Nitrógeno $q = 2.0 \text{ mL/min}$
 Columna: HP-Plot Q, $0.53 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 40 \mu\text{m}$
 Inyector: 120°C modo sin purga
 Detector: TCD 200°C

Programa del horno

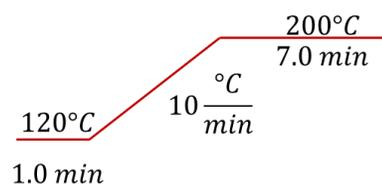
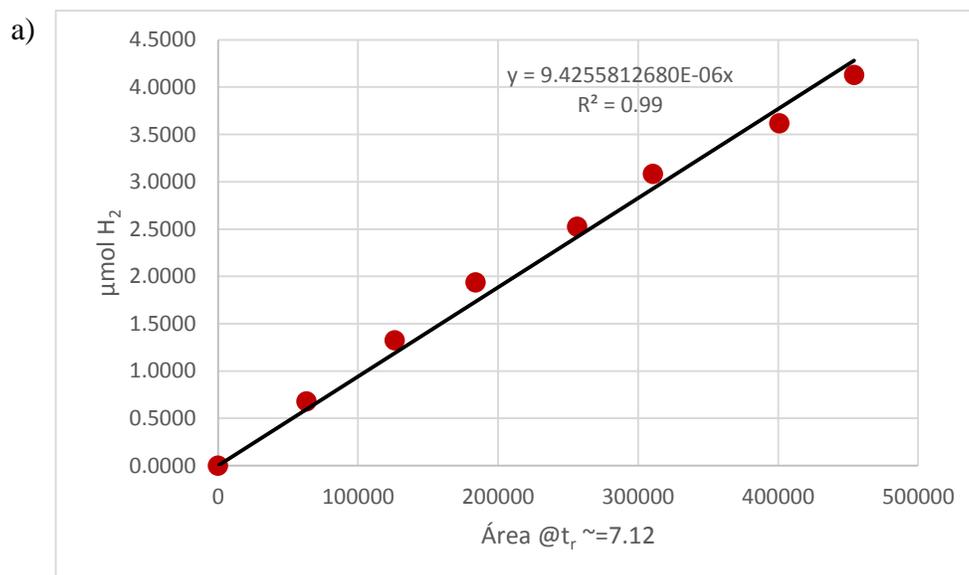


Figura B.1 Método cromatográfico empleado para la cuantificación de gases presentes en el sistema de reacción.



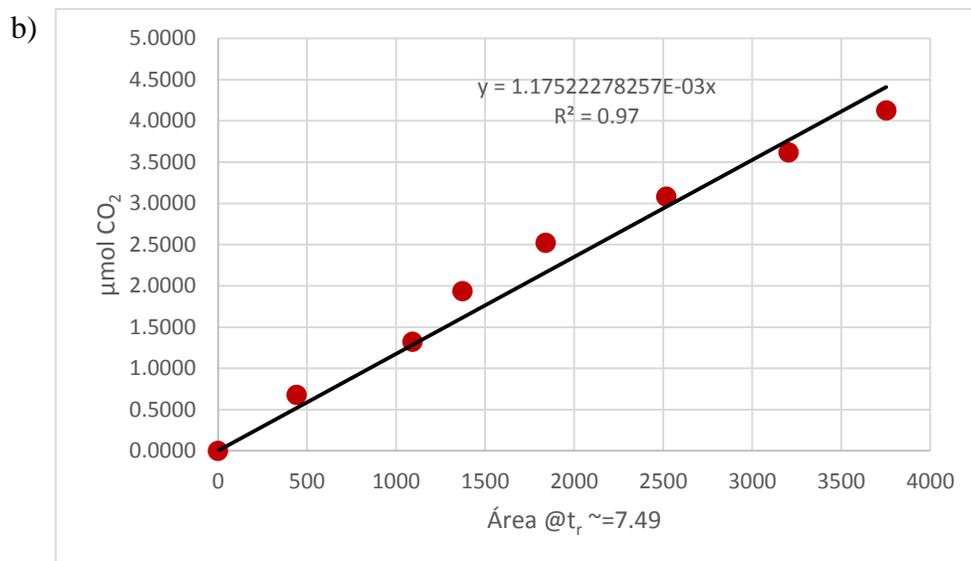


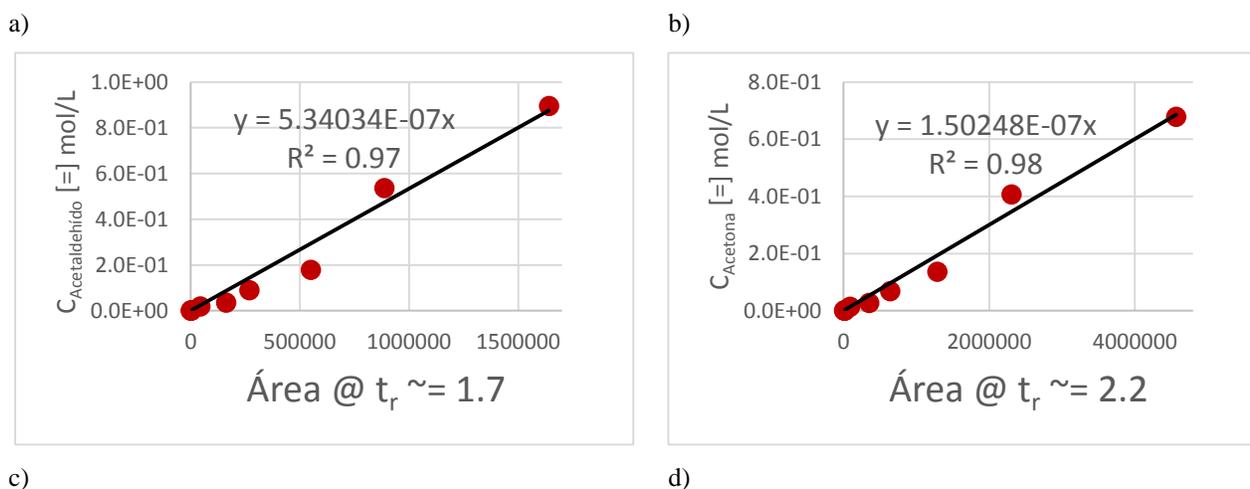
Figura B. 2 Curvas de calibración de: a) H₂ y b) CO₂

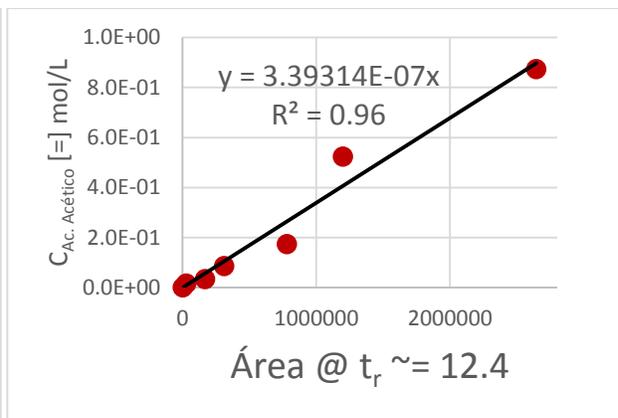
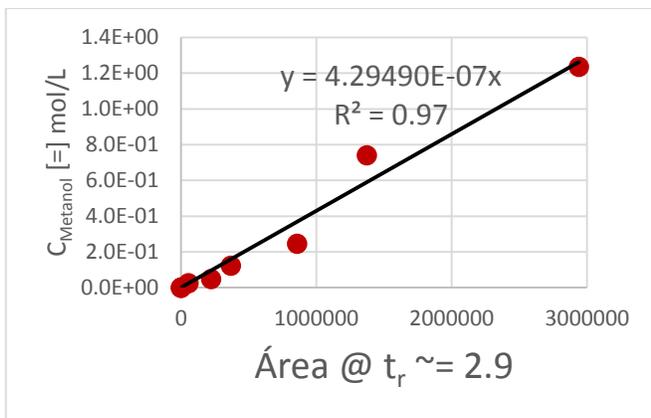
B.3. Análisis de muestras líquidas

Cromatógrafo de Gases: HP 5890 Plus II
Gas acarreador: Nitrógeno $q = 1.5$ mL/min
Columna: HP-INNOWAX, 0.25 mm x 30 m x 0.25 μ m
Inyector: 220°C modo 25.0:1.0
Detector: FID 250 °C



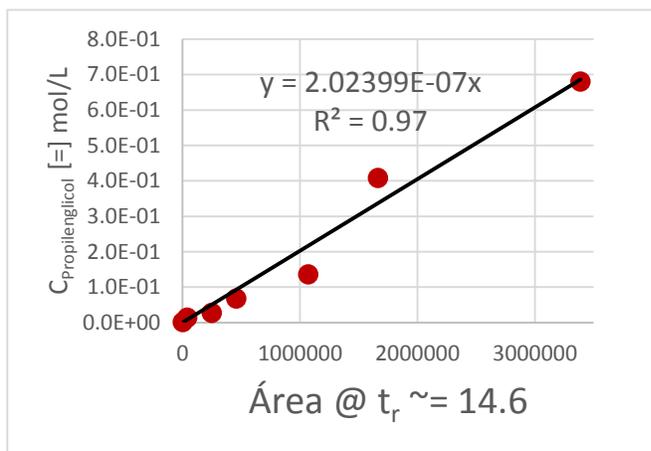
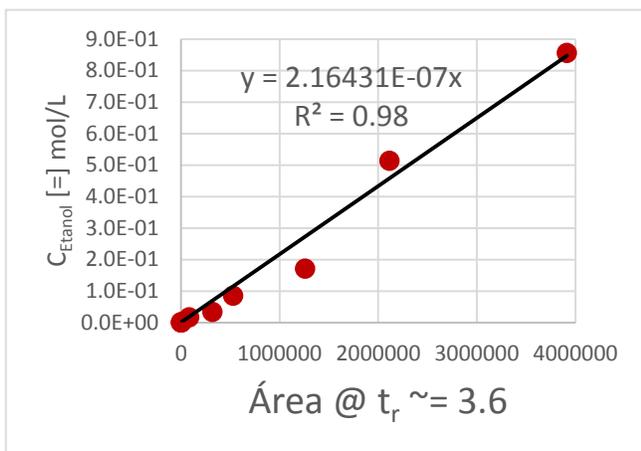
Figura B. 3 Método cromatográfico empleado para la cuantificación de especies en fase líquida de la PCD de glicerol.





e)

f)



g)

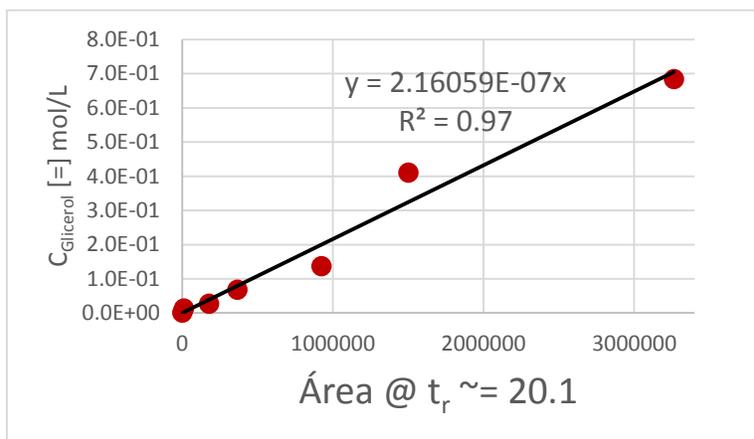


Figura B. 4 Curvas de calibración de las especies en fase líquida.