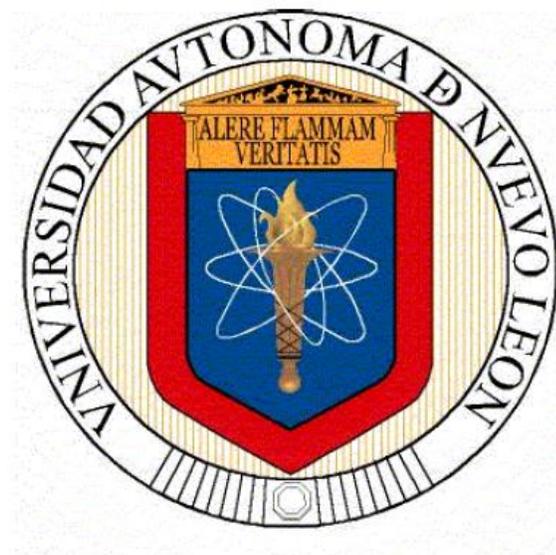


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DISEÑO Y APLICACIÓN EN REACTORES CONTINUOS DE
CATALIZADORES COMPETITIVOS HACIA LA OXIDACIÓN DE METANOL
PARTIENDO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE ALCOHOLES**

POR

M.C. FRANCISCO JOSÉ MORALES LEAL

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

DICIEMBRE, 2019

**DISEÑO Y APLICACIÓN EN REACTORES CONTINUOS DE
CATALIZADORES COMPETITIVOS HACIA LA OXIDACIÓN DE METANOL
PARTIENDO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE ALCOHOLES**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Presidente

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Secretario

Dr. David Alejandro de Haro Del Río
Vocal

Dra. Daniela Xulú Martínez Vargas
Vocal

Dr. Ladislao Sandoval Rangel
Vocal

Dra. María Elena Cantú Rodríguez
Sub-Directora de Posgrado

**DISEÑO Y APLICACIÓN EN REACTORES CONTINUOS DE
CATALIZADORES COMPETITIVOS HACIA LA OXIDACIÓN DE METANOL
PARTIENDO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE ALCOHOLES**

Revisión de la Tesis:

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Asesor de Tesis

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

Comité Tutorial

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla

Comité Tutorial

Dr. Ivan Alonso Santos López

Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Rodríguez

Sub-Directora de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A mi **Dios Todopoderoso**, por haberme dado vida, inteligencia, por llenarme de bendiciones, por darme nuevas fuerzas cuando siento que ya no puedo, por ser el ser que me guía y me ha ayudado a lograr lo que soy y tengo hasta ahora.

A toda mi **familia**, por haber creído siempre de que llegaría a donde estoy, especialmente a mis geniales hermanos Luis y Merle, quienes más que creer en mí, fueron esa valiosa ayuda para que hoy en día yo esté logrando este sueño.

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y la **Facultad de Ciencias Químicas**, por ser mí casa de estudio y permitirme crecer como persona y como profesional, ahora con un doctorado.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por el valioso apoyo económico para la realización de mis estudios, bajo el número de Becario 336867 y el número de proyecto 02-084347-PST-16/158.

A mi **Asesor Académico**, el Dr. Javier Rivera, por brindarme su apoyo y ser más que un asesor, un guía, un ejemplo, un ser humano que en todo momento me enseñó el camino de la constancia, la excelencia y el nunca rendirse.

A mi **comité tutorial**, por haberme guiado en la elaboración de este hermoso proyecto, siempre con comentarios oportunos y constructivos.

A mis **ayudantes en el laboratorio**, Víctor, Bryan y Óscar quienes fueron una herramienta muy indispensable en la realización de esta investigación y que con constancia aportaban su esfuerzo al mismo.

A mis **compañeros de laboratorio**, Diego, Héctor, Felipe, José Luis, Naty y Evelin, por tantos momentos agradables que convivimos como familia dándonos

apoyo mutuo en esos momentos cuando la experimentación no salía como esperábamos.

A la **Universidad de Western**, por haberme abierto las puertas de tan excelente casa de estudios, para permitir que este trabajo de investigación se impulsara y pudiera profundizarse más.

Al **Dr. José Herrera**, por ser tan genial ser humano, desprendido, atento y servicial, con la visión y el apoyo en todo momento de que este proyecto se pudiera terminar con excelentes e impecables resultados.

A mis **compañeros de laboratorio en Canadá**, Chantal, Wei y David, quienes durante mi estancia en Western fueron de mucho apoyo, demostrando sincera y desprendida amistad en todo momento ayudándome a adaptarme en un nuevo país de una forma muy atenta y servicial.

Y por último, y no menos especial, a **Karina Navarro**, por ser tan extraordinaria e intachable ser humano, que con sus consejos, oraciones y sincera amistad puedo decir que fue la persona que Dios puso en mi camino para lograr hoy este triunfo. Eres de tanta bendición para muchos Karina.

¡A todos ustedes, muchas gracias!

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
TABLA DE CONTENIDO.....	v
LISTA DE TABLAS.....	ixx
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xv
NOMENCLATURA	xvii
RESUMEN.....	xix
1. Introducción	2
2. Antecedentes.....	11
2.1. Oxidación de alcoholes.....	16
2.2. Oxidantes.....	17
2.2.1. Tipos	18
2.2.2. Consideración para la selección de oxidantes	19
2.3. Reacciones de oxidación y reducción.....	20
2.3.1. Tipos	21
2.3.2. Oxidación catalítica	21
2.4. Soportes catalíticos.....	23
2.4.1. Alúmina	23
a. Naturaleza de la superficie de la alúmina	24
b. La alúmina como soporte y catalizador	25
2.4.2. Titania	26
a. Estructura cristalina.....	27
b. Nanopartículas de titania.....	28
c. Fotocatálisis heterogénea con titania	29
2.4.3. SBA-15.....	31
2.4.4. Zeolitas.....	32
2.5. Catalizadores de metales soportados.....	36
2.6. Reactor de placas paralelas.....	38
2.7. Hipótesis	40
2.8. Objetivos de la Investigación	40
2.8.1. Objetivo General	40
2.8.2. Objetivos Específicos	40

3.	Metodología	43
3.1.	FASE I: Determinación de metanol por electroforesis capilar	43
3.1.1.	Materiales y reactivos.....	44
3.1.2.	Preparación del catalizador de Cu/ γ -Al ₂ O ₃	44
3.1.3.	Preparación de CuO puro	45
3.1.4.	Caracterización de los catalizadores.....	45
3.1.5.	Modelo cinético	49
3.1.6.	Oxidación catalítica de alcoholes	49
3.1.7.	Oxidación fotocatalítica de alcoholes	51
3.1.8.	Electroforesis capilar	52
3.1.9.	Cromatografía de gases.....	53
3.2.	FASE II: Oxidación de mezclas metanol-etanol sobre catalizadores de Pd y Pt	54
3.2.1.	Materiales y reactivos.....	55
3.2.2.	Síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15 ...	56
3.2.3.	Síntesis de la zeolita faujasita-Y (FAU-Y)	57
3.2.4.	Síntesis de los catalizadores.....	58
3.2.5.	Caracterización de los soportes	59
3.2.6.	Caracterización de los catalizadores.....	59
3.2.7.	Pruebas catalíticas de oxidación en un reactor por lotes.....	62
3.2.8.	Evaluación de la cinética en el reactor por lotes	63
3.2.9.	Pruebas catalíticas de oxidación en un reactor continuo de placas paralelas	64
3.2.10.	Medición de CO ₂ en reactor por lotes y continuo.....	67
3.2.11.	Evaluación del efecto de transferencia de masa en el reactor continuo de placas paralelas	69
3.2.12.	Evaluación de la cinética en el reactor continuo de placas paralelas	72
4.	Resultados y Discusión.....	76
4.1.	Resultados Fase I: Determinación de metanol por electroforesis capilar	76
4.1.1.	Caracterización del fotocatalizador de TiO ₂	76
4.1.2.	Análisis térmico del catalizador Cu/ γ -Al ₂ O ₃	78
4.1.3.	Modelo cinético de la síntesis catalítica	81
4.1.4.	Caracterización del catalizador por SEM/EDS	86

4.1.5. Propiedades texturales del catalizador y fotocatalizador.....	87
4.1.6. Análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	90
4.1.7. Caracterización del catalizador por XPS.....	92
4.1.8. Pruebas de actividad a partir de alcoholes individuales.....	93
4.1.9. Pruebas de actividad a partir de la mezcla de alcoholes.....	96
4.1.10. Mecanismos de reacción propuestos.....	101
4.2. Resultados Fase II: Oxidación de mezclas metanol-etanol sobre catalizadores de Pd y Pt.....	104
4.2.1. Caracterización de los soportes por DRX.....	104
4.2.2. Caracterización de los soportes por TGA.....	105
4.2.3. Caracterización de los soportes por fisisorción de N ₂	106
4.2.4. Caracterización de los catalizadores por SEM/EDS.....	109
4.2.5. Pruebas de actividad en el reactor por lotes.....	112
4.2.6. Pruebas de blancos en el reactor por lotes.....	119
4.2.7. Formación y medición de CO ₂ en el reactor por lotes.....	121
4.2.8. Caracterización de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y por Fisisorción de N ₂	123
4.2.9. Caracterización de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y por UV-Vis.....	127
4.2.10. Caracterización de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y por XPS.....	128
4.2.11. Caracterización de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y por HRTEM.....	130
4.2.12. Evaluación de la cinética en el reactor por lotes....	133
4.2.13. Pruebas de actividad en el reactor continuo de placas paralelas.....	141
4.2.14. Formación y medición de CO ₂ en el reactor continuo.....	146
4.2.15. Evaluación de los efectos de transferencia de masa en el reactor continuo de placas paralelas.....	148
4.2.16. Evaluación de la cinética en el reactor continuo de placas paralelas.....	152

4.2.17.Mecanismo de reacción propuesto mediante la caracterización <i>in-situ</i> por espectroscopía infrarroja en modo reflectancia difusa (DRIFTS)	157
5. Conclusiones y Recomendaciones	164
5.1. Conclusiones	164
5.2. Recomendaciones	169
REFERENCIAS	171
APÉNDICE	190
APÉNDICE A	190
APÉNDICE B	194

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Lista de agentes oxidantes más comunes.....	18
Tabla 2. Modelos cinéticos evaluados en el reactor por lotes	64
Tabla 3. Modelos cinéticos evaluados en el reactor continuo.....	73
Tabla 4. Parámetros cinéticos del modelo estimado de TGA.....	85
Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores estudiados	90
Tabla 6. Pruebas de blancos variando las especies catalíticas y fotocatalíticas que intervienen en la reacción.....	95
Tabla 7. Propiedades texturales de los soportes en estudio	108
Tabla 8. Valores de selectividad de las especies formadas en la oxidación con H ₂ O ₂	115
Tabla 9. Valores de selectividad de las especies formadas en la oxidación con O ₂ como oxidante	118
Tabla 10. Pruebas de blancos variando las especies que intervienen en la reacción.....	120
Tabla 11. Propiedades texturales de los catalizadores con mejor desempeño.....	126
Tabla 12. Modelos de ajuste empleados para el reactor por lotes	134
Tabla 13. Parámetros cinéticos aparentes en el reactor por lotes.....	138
Tabla 14. Valores de conversión de la mezcla de alcoholes a diferentes temperaturas de reacción.....	143
Tabla 15. Pruebas de blancos sin catalizador ni oxidante en continuo	146
Tabla 16. Dimensiones del reactor de placas paralelas	148
Tabla 17. Propiedades físicas y de transporte para el sistema de reacción de la mezcla de alcoholes a diferentes temperaturas.....	149
Tabla 18. Coeficiente externo de transferencia de masa evaluado según las propiedades de la Tabla 17	150
Tabla 19. Modelos de ajuste empleados para el reactor continuo.....	152
Tabla 20. Parámetros cinéticos del ajuste con el modelo M6.....	154
Tabla 21. Propiedades termodinámicas de adsorción y constantes cinéticas.....	155
Tabla 22. Asignación de bandas del catalizador Pt/FAU–Y en la reacción de oxidación de metanol con O ₂ como oxidante a 25 °C.....	159
Tabla 23. Asignación de bandas del catalizador Pt/FAU–Y en la reacción de oxidación de etanol con O ₂ como oxidante a 25 °C.....	161
Tabla 24. Datos experimentales apéndice A	191
Tabla 25. Balance de materia de entrada apéndice A.....	193

Tabla 26. Balance de materia de salida apéndice A.....	193
Tabla 27. Comparación CO ₂ experimental y teórico apéndice A	193
Tabla 28. Datos Experimentales apéndice B.....	195
Tabla 29. Balance de Materia de entrada apéndice B.....	197
Tabla 30. Balance de Materia de salida apéndice B.....	197
Tabla 31. Comparación CO ₂ Experimental y Teórico apéndice B.....	197

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rección de oxidación de alcoholes	16
Figura 2. Mecanismo de oxidación catalítica de alcoholes	22
Figura 3. Fases Cristalinas de la alúmina.....	23
Figura 4. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina ..	24
Figura 5. Sitios ácidos de Lewis y de Brønsted de la alúmina.....	25
Figura 6. Estructura cristalina del TiO ₂ en fase anatasa [89].....	27
Figura 7. Representación esquemática de una partícula de semiconductor excitada con radiación ultravioleta.....	30
Figura 8. Micrografía HRTEM del arreglo estructural de la SBA-15 [100] ..	32
Figura 9. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted.....	33
Figura 10. Construcción de zeolitas a partir de estructuras primarias tetraédricas [109].....	35
Figura 11. Estructura de la zeolita faujasita Y [110]	36
Figura 12. Mecanismo donde se indican los sitios activos	38
Figura 13. Metodología de la Fase I de la Investigación	43
Figura 14. Procedimiento de síntesis del catalizador de Cu/γ-Al ₂ O ₃	45
Figura 15. Procedimiento de la oxidación catalítica de alcoholes.....	50
Figura 16. Procedimiento de la oxidación fotocatalítica de alcoholes.....	51
Figura 17. Procedimiento general en la determinación de metanol y etanol por electroforesis capilar	53
Figura 18. Metodología de la Fase II de la Investigación	54
Figura 19. Procedimiento de la síntesis de SBA-15	56
Figura 20. Procedimiento de la síntesis de la zeolita faujasita-Y.....	57
Figura 21. Procedimiento de la síntesis de los catalizadores monometálicos.....	58
Figura 22. Pruebas catalíticas en un reactor por lotes	63
Figura 23. Diagrama de procesos de la oxidación catalítica de los alcoholes en un reactor continuo de placas paralelas	65
Figura 24. Medición de CO ₂ , donde se muestra en (a) el diagrama de flujo de proceso del proceso, en (b) el reactor tipo batch empleado en la medición y en (c) el equipo analizador de CO y CO ₂	68
Figura 25. Geometría del reactor de placas paralelas.....	70
Figura 28. Análisis térmico de: (a) TGA/DTA de CuCl ₂ ·2H ₂ O, oxidación en aire dinámico, (b) TGA/DTA de alúmina comercial, oxidación en aire dinámico (c) TGA/DTA de oxidación del catalizador CuO/γ-Al ₂ O ₃ en Aire dinámico y (d)	

DTA de muestras de CuO (línea morada) y CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (línea verde), reducción en atmósfera dinámica de hidrógeno. Rampa de temperatura: 10 °C/min.....	79
Figura 29. Patrones de DRX de CuCl ₂ ·2H ₂ O tratado a diferentes temperaturas	81
Figura 30. Modelo TGA de: (a) oxidación de CuCl ₂ ·2H ₂ O, (b) oxidación del catalizador, (c) reducción de CuO y (d) reducción del catalizador. Los puntos azules representan datos experimentales y la línea roja representa datos teóricos. Rampa de temperatura: 10 °C/min	84
Figura 31. Caracterización del catalizador de Cu/ γ -Al ₂ O ₃ por SEM/EDS, donde: (a) zona 1: micrografía de catalizador a X1000, (b) zona 1: dispersión de cobre en catalizador a X1000, (c) zona 1: análisis de EDS del catalizador a X1000, (d) zona 2: micrografía del catalizador a X1000, (e) zona 2: dispersión de cobre en el catalizador a X1000 y (f) zona 2: análisis EDS del catalizador en X1000.....	86
Figura 32. Isotermas de fisisorción de N ₂ y distribuciones de tamaño de poro para muestras (a) alúmina comercial, (b) catalizador de Cu/ γ -Al ₂ O ₃ , (c), catalizador de CuO/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) TiO ₂	89
Figura 33. Imágenes de microscopía electrónica obtenidas a partir de catalizador de Cu/ γ -Al ₂ O ₃ sintetizado: (a) HAADF-STEM de nanopartícula de cobre dispersas en soporte de alúmina, (b) Análisis EDS de un área seleccionada marcada en amarillo en (a), (c) patrón SAED obtenido de la zona se muestra en (a) y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada.....	91
Figura 34. Espectros XPS de alta resolución Cu 2p del catalizador Cu/ γ -Al ₂ O ₃	93
Figura 35. Pruebas de rendimiento de ácido fórmico formado del metanol y ácido acético formado del etanol, donde: (a) reacción fotocatalítica variando el tiempo con 25 mg de TiO ₂ , (b) reacción fotocatalítica variando la concentración de TiO ₂ a 1 h de reacción, (c) reacción catalítica variando el tiempo con 25 mg de Cu/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) reacción catalítica variando la concentración de Cu/ γ -Al ₂ O ₃ a 1 h de reacción. La concentración de metanol fue de 0.25% vol. y la concentración de etanol fue de 25% vol. Todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente	94
Figura 36. Rendimiento de oxidaciones catalíticas y fotocatalítica a diferentes concentraciones de mezcla de alcoholes, donde: (a) oxidación fotocatalítica y (b) oxidación catalítica. Las proporciones de mezclas de metanol-etanol en %volumen fueron: M1 (1:100), M2 (1:75), M3 (1:66.7), M4 (1:62.5) y M5 (1:50). Tiempo de reacción: 1 h a temperatura ambiente.....	97
Figura 37. Espectros FTIR del catalizador de Cu/ γ -Al ₂ O ₃ fresco (línea roja) y usado (línea azul) después de 1 h de reacción y secado a 150 °C.....	99

Figura 38. Mecanismo de reacción propuesto para (a) oxidación fotocatalítica, (b) oxidación catalítica de las especies de aldehído intermediarias, y (c) oxidación catalítica de etanol hacia ácido acético....	103
Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de: a) γ -Al ₂ O ₃ comercial, b) SBA-15 sintético, c) ZSM-5 comercial y d) Faujasita Y sintética.....	104
Figura 40. Termogramas de: a) SBA-15 y b) FAU-Y	105
Figura 41. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de: a) γ -Al ₂ O ₃ comercial, b) SBA-15 sintético, c) ZSM-5 comercial y d) Faujasita Y sintética	106
Figura 42. Micrografías a X1000 y análisis EDS de los catalizadores: a) Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , b) Pd/ γ -Al ₂ O ₃ , c) Pt/SBA-15 y d) Pd/SBA-15	110
Figura 43. Micrografías a X1000 y análisis EDS de los catalizadores: a) Pt/ZSM-5, b) Pd/ZSM-5, c) Pt/FAU-Y y d) Pd/FAU-Y.....	112
Figura 44. Pruebas de actividad en la conversión de metanol y etanol de los catalizadores de Pd y Pt soportados en los diferentes materiales con H ₂ O ₂ como oxidante a temperatura ambiente y 1 h de reacción	114
Figura 45. Pruebas de actividad en la conversión de metanol y etanol de los catalizadores de Pd y Pt soportados en los diferentes materiales con O ₂ como oxidante	117
Figura 46. Pruebas de adsorción de la mezcla metanol-etanol variando el catalizador, donde a) FAU-Y, b) Pd/FAU-Y y c) Pt/FAU-Y.....	119
Figura 47. Medición de la concentración de CO ₂ formada durante las pruebas de oxidación con el catalizador de Pt/FAU-Y con a) H ₂ O ₂ como oxidante y b) O ₂ molecular como oxidante.....	122
Figura 48. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de: a) Pt/FAU-Y y b) Pd/FAU-Y	125
Figura 49. Espectro UV-Vis de los catalizadores Pt/FAU-Y y Pd/FAU-Y	127
Figura 50. Espectro XPS de alta resolución: a) Pd 3d del catalizador Pd/FAU-Y y b) Pt 4f del catalizador Pt/FAU-Y.....	129
Figura 51. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas a partir de catalizador de Pd/FAU-Y: (a) HAADF-STEM de nanopartículas de Pd dispersas sobre la faujasita, (b) Análisis EDS de un área seleccionada marcada de rojo en (a), (c) distribución de tamaño de partícula de Pd y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada.....	130
Figura 52. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas a partir de catalizador de Pt/FAU-Y: (a) HAADF-STEM de nanopartículas de Pt dispersas sobre la faujasita, (b) Análisis EDS de un área seleccionada marcada de rojo en (a), (c) distribución de tamaño de partícula de Pt y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada.....	133

Figura 53. Cinéticas de oxidación catalítica de los alcoholes a 15, 20 y 25 °C con ajuste del modelo M1 con: a) H ₂ O ₂ como oxidante y b) O ₂ molecular como oxidante	137
Figura 54. Cinéticas de formación de CO ₂ a partir de los alcoholes reactantes a 25 °C, usando: a) H ₂ O ₂ como oxidante y b) O ₂ molecular como oxidante.....	140
Figura 55. Tasas de las velocidades de reacción a diferentes flujos volumétricos y temperaturas de: a) Metanol y b) Etanol.....	142
Figura 56. Tasas de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas.....	144
Figura 57. Estabilidad del catalizador Pd/FAU–Y durante 12 h de reacción en continuo	145
Figura 58. Medición de la concentración de CO ₂ formado en el reactor continuo a diferentes temperaturas	146
Figura 59. Conversión de los alcoholes y selectividad hacia la formación de CO ₂ a diferentes temperaturas de reacción en continuo	147
Figura 60. Efecto de transferencia de masa para el catalizador de Pt/FAU–Y.....	151
Figura 61. Cinéticas de la oxidación catalítica a 15, 20 y 25 °C con ajuste del modelo M6 de: a) metanol y b) etanol	153
Figura 62. Evolución de los espectros IR del catalizador Pt/FAU–Y en la reacción de oxidación de metanol con O ₂ como oxidante a 25 °C de 0 a 60 min.....	159
Figura 63. Evolución de los espectros IR del catalizador Pt/FAU–Y en la reacción de oxidación de etanol con O ₂ como oxidante a 25 °C de 0 a 60 min.....	161
Figura 64. Mecanismo de reacción propuesto en la oxidación competitiva de la mezcla de alcoholes metanol-etanol.....	162

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
\sim	Aproximadamente
\approx	Aproximadamente igual
β	Beta
γ	Gamma
χ	Chi
η	Eta
δ	Delta
κ	Kappa
θ	Theta
$<$	Menor que
\geq	Mayor o igual que
$\%$	Porcentaje

NOMENCLATURA

AC	Alúmina Comercial
BET	Brunauer-Emmett-Teller. Método matemático usado para medir área superficial
BJH	Barrett-Joyner-Halenda. Método matemático usado para medir porosidad
°C	Grados Celsius
CCF	Cúbica Centrada en la Cara
CIIDIT	Innovación, Investigación y Desarrollo de ingeniería y Tecnología
CTR	Control Técnico y Representaciones
cm ⁻¹	Centímetros a la Menos Uno
cm ³ /g	Centímetros Cúbicos por Gramo
°C/min	Grados por Minuto
Conv.	Conversión
DEQ	Desarrollo de Especialidades Químicas
DNP	Polarización Nuclear Dinámica
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTA	Análisis de Térmico Diferencial
Ea	Energía de Activación
EDXS	Espectrometría de Rayos X de Energía Dispersiva
et-al	Y Colaboradores
EtOH	Etanol
FAU-Y	Zeolita faujasita tipo Y
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas
FTIR	Espectrometría de Infrarrojo con Transformadas de Fourier
g	Gramos
g/mol	Gramos por mol
h	Horas
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

JCPDS	Comité Conjunto de Estándares en Difracción en Polvo
k	Constante Cinética
k_{me}	Coeficiente externo de transferencia de masa
Kc	Coeficiente global de transferencia de masa
K	Grados Kelvin
kcal/mol	Kilocalorías por Mol
m	Masa
MetOH	Metanol
mg	Miligramos
mmol	Milimol
mL	Mililitro
m ² /g	Metro Cuadrado por Gramo
kJ/mol	Mega Joule por mol
mL/min	Mililitro por Minuto
n	Mol
nm	Nanómetro
n_M	Moles de metanol
n_E	Moles de etanol
OH	Grupo Hidroxilo
%p	Porcentaje en Peso
PM	Peso Molecular
pH	Potencial de Hidrogeno
P/P ₀	Presión Relativa
r	Velocidad de Reacción
s	Segundo
SBA-15	Sílica Mesoporosa
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SENER	Secretaría de Energía

T	Temperatura (°C)
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
TPR	Reducción a Temperatura Programada
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
USA	Estados Unidos de América
μV	Micro Voltios
xi	Fracción Másica
XDR	Difracción de Rayos X
XGEL	Xerogel
yi	Fracción Molar
ZSM-5	Tipo de zeolita

RESUMEN

Francisco José Morales Leal

Fecha de Graduación: Dic, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Diseño y aplicación en reactores continuos de catalizadores competitivos hacia la oxidación de metanol partiendo de una mezcla sintética de alcoholes

Número de páginas: 138

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: En el presente estudio, se propone el diseño de catalizadores específicos que sean activos hacia la determinación y la oxidación selectiva de metanol partiendo de la mezcla sintética de alcoholes metanol-etanol en fase acuosa a temperatura ambiente y su aplicación en reactores continuos. Este trabajo se dividió en dos fases de investigación. La primera fase consistió en analizar y comparar las actividades de oxidación catalítica con $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y fotocatalítica con TiO_2 para la determinación de metanol por electroforesis capilar usando hidroperóxido de terbutilo como oxidante en agua. La segunda fase se enfocó en diseñar varios catalizadores monometálicos de Pt y Pd que puedan ser específicos hacia la competitiva oxidación de metanol hacia su mineralización usando peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular como oxidantes y el desarrollo de un análisis cinético del catalizador que muestre mejor desempeño.

Contribuciones y Conclusiones: Se desarrolló un método de reacciones de oxidación catalítica y fotocatalítica para la determinación del contenido de metanol en mezclas de alcoholes por electroforesis capilar. Además, se desarrolló un modelo cinético de la síntesis del catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados basados en los parámetros cinéticos obtenidos sugirieron que se mantuvo una interacción química entre el cobre y el soporte durante el proceso de síntesis del catalizador, la cual se confirmó por la formación de la fase CuAl_2O_4 por XPS y HTREM. La reacción fotocatalítica tuvo un mejor desempeño hacia la oxidación del metanol mientras que la reacción catalítica hacia la oxidación del etanol. Por otro lado, se logró diseñar el catalizador de Pt/FAU-Y que mostró el mejor desempeño hacia la oxidación competitiva de metanol en mezcla equimolar metanol-etanol formando CO_2 , el cual, debido a sus propiedades texturales le permitieron actuar como tamiz molecular. El estudio cinético demostró que el mecanismo de reacción pertenece a un

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1. Introducción

La tecnología, la energía y el medio ambiente son en la actualidad tres áreas de conocimiento presentes en todos los retos de la sociedad para años futuros. En un intento por aunar estos tres diferentes, pero a la vez interrelacionados campos de investigación, la catálisis propone el diseño de catalizadores que posean un gran potencial debido al control preciso de sus propiedades, que puedan ser modificados dependiendo de su aplicación, para lograr llevar a cabo la reducción al mínimo de la utilización de energía y de materias primas no renovables, así como minimizar las emisiones tóxicas generadas durante un determinado proceso [1].

En la actualidad la catálisis juega un papel central en numerosas facetas de la industria, buscando implementar la eficiencia en los procesos involucrados en la obtención y ahorro de energía, que a su vez es tecnología amigable con el medio ambiente. En este sentido, la catálisis también ha tenido una amplia participación en el sector de la industria alimentaria para la optimización de los procesos de producción de alimentos y la reducción de energía [2]. Tal es el caso de la hidrogenación catalítica de aceites vegetales y grasas, que convierte los ácidos grasos insaturados en saturados para su uso en productos como la margarina; o la oxidación catalítica de etanol, que busca removerlo durante el proceso de fermentación en la elaboración del pan; o también al mejorar el proceso “Haber-Bosch” empleando catalizadores para la producción de amoníaco de bajo costo utilizado en la industria de los fertilizantes, permitiendo que alrededor del 50% de la producción mundial de alimentos sea a partir de fertilizantes a base de NH_3 [3].

En este sentido, en México se produce el mezcal de forma artesanal, bebida alcohólica que se obtiene por destilación de mostos preparados a partir de azúcares extraídos de las “cabezas” o “piñas” (tallo o eje floral con hojas cortadas) maduras y cocidas, provenientes de diferentes agaves, y luego

sometidas a procesos de fermentación alcohólica no controlados (NOM-070-SCFI-1994). Entre las especies más utilizadas destacan *A. angustifolia* por su alto volumen de producción, y *A. potatorum* (especie silvestre) por generar un mezcal de alta demanda. Debido a la naturaleza artesanal del proceso de producción del mezcal, en Oaxaca y Guerrero es frecuente encontrar tantos procesos como “palenques” (fabricas artesanales), lo que da lugar a diferentes calidades de materias primas y a modificaciones en los procesos, entre otros factores. La variedad de procesos influye directamente en la concentración de aromáticos en el mezcal, principalmente en los compuestos mayoritarios, como alcoholes superiores y metanol que son tóxicos en altas concentraciones [4].

Por otro lado, en Estados Unidos se produce también de forma artesanal el whisky Moonshine, un destilado de alta graduación (hasta 95% de alcohol). Dicho nombre proviene de los contrabandistas ingleses y de los licoreros ilegales apalaches que clandestinamente lo producían y distribuían. Este era producido en destilerías situadas en las colinas del sur, el cual era trasladado de noche a la luz de la luna, de ahí dicho nombre. Popularmente, el Moonshine tiene fama de demasiado fuerte y en Norteamérica se suele asociar con la antigua Appalachia (Mississippi, Tennessee, Kentucky, Virginia, West Virginia, Carolina del Sur, Carolina del Norte, Pennsylvania, Maryland, Ohio y Alabama). El Moonshine se sigue produciendo como un licor de maíz claro hecho artesanalmente y destilado cuatro veces en una olla de cobre. En cuanto a su producción, al igual que en todo licor destilado, la levadura se usa para fermentar el azúcar para producir alcohol, el cual es extraído después a través de la destilación. Hay que tener en cuenta que concentraciones de alcohol superiores a 50% son inflamables y por lo tanto peligrosas. Esto ocurre especialmente durante el proceso de destilación cuando se vaporiza el alcohol formando grandes concentraciones de este en el aire, que pueden ser peligrosas si la ventilación no es adecuada. A veces el Moonshine se mezclaba con adulterantes como el metanol con el propósito de incrementar el contenido aparente de alcohol. Esta práctica ha resultado muchas veces en una mezcla tóxica que puede provocar ceguera o incluso la muerte [5].

De esta manera, el aroma y sabor de las bebidas alcohólicas (cerveza, vino, tequila, whisky Moonshine y mezcal, entre otras), son el resultado de numerosos compuestos volátiles y no-volátiles, cuya mezcla compleja define sus atributos sensoriales y la aceptación por el consumidor [6,7]. En el mezcal y el Moonshine hay compuestos volátiles (aromáticos) en concentraciones relativamente altas (volátiles mayoritarios), principalmente metanol y alcoholes superiores que son tóxicos, por lo que están regidos por las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) NOM-070-SCFI-1994 y NOM-006-SCFI-2005 y para el caso del Moonshine por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [5,6]. Además, contienen volátiles en concentraciones bajas (volátiles minoritarios), como ésteres, aldehídos, cetonas, ácidos, furanos y terpenos [8,9], que contribuyen al aroma de estas bebidas. Según la NOM y la OMS, existen especificaciones fisicoquímicas para estas bebidas, las cuales para el caso del metanol no debe exceder los 3000 ppm, para alcoholes superiores los 400 ppm, para el formaldehído los 26 ppm, para aldehídos totales los 40 ppm y para el ácido fórmico 10 ppm [3,4,10–12]. La problemática en este proyecto resalta debido a que en el trabajo de Vera-Guzmán *et al.* (2009) determinan contenido de metanol en el mezcal de 3420 ppm [4] y en el trabajo de Morgan *et al.* (2001) reportan una concentración de metanol en el whisky Moonshine de 6320 ppm [5], superando el límite permisible regulado por las especificaciones físico-químicas de estas bebidas.

La toxicidad por ingesta de metanol se debe a que es metabolizado por oxidación a formaldehído y en una segunda oxidación hasta ácido fórmico y afecta a las células retinianas, cardíacas, hepáticas y encefálicas; su excreción es más lenta que la del etanol, presenta un efecto mucho más nocivo para el ser humano y contribuye a desarrollar distintas afecciones tales como: trastornos neurológicos, cirrosis hepática, enfermedades cardiovasculares, ceguera, alteraciones genéticas, hemorragias gastrointestinales, cáncer en cualquier parte del tracto digestivo o incluso la muerte por la alta y excesiva ingestión de bebidas alcohólicas adulteradas (dosis letal 60-250 mL) [10,13–15].

En este sentido, la producción de alcohol clandestino y/o artesanal sigue siendo un problema común en todo el mundo. El envenenamiento por metanol se produce principalmente debido a la producción de dicho alcohol utilizado en la falsificación de alcohol en lugar de alcohol etílico debido a su bajo precio o por ingerir los líquidos que contengan alcohol metílico en altas concentraciones producto de procesos no controlados en la fermentación de bebidas alcohólicas artesanales y clandestinas por el deficiente control de la temperatura durante la destilación, el inadecuado almacenamiento y los incorrectos lavados entre lotes y lotes que se llevan a cabo durante su producción [16–18].

Hoy en día, los procesos industriales de remoción de metanol en la fabricación de bebidas alcohólicas involucran el uso de energía a través de la destilación fraccionada [19–21]. Lo que justifica la realización de este trabajo, ya que hasta el momento, no se han reportado técnicas o métodos más amigables con el ambiente y por ende más económicos para la remoción de metanol en bebidas alcohólicas específicamente [16,22]. Pero, si se han venido desarrollando en los últimos años procesos catalíticos y fotocatalíticos para la oxidación de alcoholes primarios, empleando para ellos catalizadores modificados con metales de transición, utilizando para estos casos soporte como nanotubos de carbono, óxido de circonio, óxido de titanio, zeolitas, sílicas, alúmina entre otros; impregnados con metales como platino, plata, cobre, oro y paladio [23–27]. La alúmina es un buen candidato debido a la fuerte interacción metal-soporte, propiedades químicas estables y propiedades ácido-base [28], y puede ser interesante interpretar esta interacción a través de un modelo cinético en la preparación del catalizador metal-alúmina. La influencia del tamaño de partícula y el soporte de óxido sobre el rendimiento catalítico en la oxidación del metanol, así como las ventajas de añadir diferentes aditivos metálicos han sido ampliamente estudiados [29].

Por su parte, los métodos para la determinación de alcoholes en bebidas alcohólicas se realizan por cromatografía de gases [9,30–32]. Sin embargo, la

electroforesis capilar también puede usarse como una técnica ideal para determinar alcoholes por oxidación de estos a ácidos carboxílicos. La electroforesis capilar es una técnica analítica utilizada para separar las diferentes moléculas presentes en una solución según la relación masa/carga [33]. De este modo, la aplicación de una diferencia de potencial (100 a 500 Vcm^{-1}) entre los dos extremos del capilar hará que las moléculas se muevan y se separen, es decir, las moléculas catiónicas hacia el polo negativo y el aniónico hacia el polo positivo y se separen de cada otro. Esto se conoce como movilidad electroforética [34]. Disociación en medio acuoso de un ácido carboxílico permite que se determine por electroforesis capilar [35–37].

La oxidación parcial o total de metanol son procesos de gran importancia industrial, el cual aplica los diferentes requisitos para ser llevado a cabo mediante un proceso catalítico [38,39]. Catalizadores a base de cobre se utilizan ampliamente para aplicaciones en la química de metanol, en el que la dirección controlable de la selectividad del producto es un criterio clave para el uso técnico [26]. La oxidación parcial de metanol se lleva a cabo sobre catalizadores basados en cobre ajustado hacia la selectividad máxima del formaldehído o ácido fórmico dependiendo de la química del oxidante [40], donde, *in situ*, el oxígeno superficial es altamente relevante y juega un papel clave [40–42]. Todos estos sistemas desencadenan diferentes canales de reacción en cobre a través de diversos dopantes. Tres tipos de superficies catalíticamente relevantes de cobre se pueden definir: cobre muy limpio que no proporciona sitios para la activación de metanol (y agua), cobre superficial activado que abre rutas de reacción de oxidación al permitir la activación de metanol y la desorción de hidrógeno y superficies o interfaces bifuncionales de cobre que, a través de la interacción con átomos o especies dopantes de éste, proporcionan sitios para la activación de H_2O y la activación de metanol al mismo tiempo [43]. El dióxido de titanio ha sido ampliamente investigado como fotocatalizador para aplicaciones energéticas y ambientales debido a su excelente estabilidad química-fotoquímica, buena biocompatibilidad, no toxicidad y bajo costo. Cuando la superficie de TiO_2 se

expone a luz UV con una energía de fotones mayor que la energía de banda de TiO_2 (anatasa $\text{TiO}_2 \sim 3.2 \text{ eV}$), los electrones en la banda de valencia de TiO_2 son excitados en su banda de conducción generando los pares de electrones [44]. Los pares fotogenerados electrón-hueco se difunden a la superficie superior del TiO_2 y allí pueden interactuar con el oxígeno y las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del TiO_2 que producen los agentes oxidantes fuertes, tales como superóxidos, y radicales del hidroxilo [45]. En consecuencia, es interesante comparar un catalizador heterogéneo tal como $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un fotocatalizador de TiO_2 , para proponer un posible desarrollo catalítico y/o fotocatalítico en la determinación rápida de metanol en las mezclas de metanol-etanol.

Por otra parte, los catalizadores basados en platino son el tipo más utilizado para la oxidación parcial o total de alcoholes primarios a baja temperatura ($<100 \text{ }^\circ\text{C}$) [46]. Aunque la actividad catalítica del platino con respecto a la reacción de oxidación de metanol [47], la reacción de oxidación de etanol [48], entre otras [48,49], puede ser muy alta en diversos tipos de reactores, y su poco uso resulta en un precio muy alto ($>\$50 \text{ g}^{-1}$). Un método para reducir el costo es bajar la carga de platino en el catalizador, mientras que otro método es sustituir el platino con el paladio, que es más abundante y menos costoso [47]. Para preparar catalizadores basados en paladio altamente activos, un número de estrategias han sido investigadas, incluyendo el control de la morfología del paladio [25,50], la aleación de otros elementos para preparar catalizador de Pd-M [51,52], y la mejora de la superficie del soporte del catalizador [53–55]. Sin embargo, ya que la actividad de los catalizadores a base de paladio y la capacidad de adherir enlaces C–C para alcohol de cadena larga tienen que ser mejorado aún más, hay una necesidad urgente de aumentar la actividad intrínseca de este catalizador [54].

Por lo tanto, el papel del soporte y sus propiedades texturales son muy importantes, Bilkova *et al.*, desarrollaron un método catalítico para la oxidación

de alcoholes, diseñando catalizadores soportados en espumas celulares mesoestructuradas (MCF, por sus siglas en inglés). Mencionaron que los MCF fabrican una nueva clase de materiales con materiales mesoporosos de poros ultra grandes y tridimensionales que se pueden sintetizar fácilmente con poros bien controlados, de tamaño uniforme, con forma y con diámetros de 20–40 nm. La estructura mesoporosa ordenada de MCF es conveniente para la difusión de reactivos y productos, mientras que una gran área de superficie permite la introducción de centros metálicos activos con alta dispersión. También mostraron que las propiedades texturales y superficiales de estos materiales mesoestructurados utilizados como soportes son altamente deseables para los procesos de oxidación de sustancias orgánicas, ya que pueden tomar selectivamente algunas moléculas y llevarlas a sitios activos, así como a otros sitios no activos. Todo depende de la disposición de los sitios, la dispersión y el tamaño de las moléculas y los poros [29].

Por otro lado, Ji Qi *et al.*, desarrollaron un método electrocatalítico para la oxidación de alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol), utilizando platino y paladio sobre nanotubos de carbono. En ese trabajo, presentaron catalizadores activos hacia la oxidación del metanol más que el etanol. Este tipo de actividad se atribuye a las interacciones entre el alcohol y el catalizador, que tienen estabilidad estructural y de difusión que mejoran el transporte masivo de alcohol debido a sus propiedades texturales de alta superficie y porosidad, además de que puede romper el enlace C–C de alcoholes de cadena larga, que proporcionan una alta actividad en la oxidación de alcoholes de cadena más corta [24]. Siendo este trabajo de base fundamental para el desarrollo de materiales catalíticos capaces de oxidar competitivamente al metanol en una mezcla de alcoholes.

En este sentido, la mineralización del alcohol se considera que es una de las rutas de reacción en la catálisis de oxidación de alcoholes primarios [38,56,57]. Por lo tanto, se ha planteado que una velocidad de reacción más rápida en la reacción catalítica de mineralización que pueda contribuir a la

aceleración de la reacción de oxidación del alcohol. En el estudio de la reacción catalítica de oxidación de alcoholes primarios, investigadores anteriores han utilizado con éxito ánodos a granel de metal [58], nanopartículas de platino [59] y nanopartículas de paladio soportados sobre nanotubos de carbono (Pt/NTC y Pd/NTC) para la reacción de oxidación de alcoholes primarios [60]. Sin embargo, debido a que los alcoholes de dos átomos de carbono forman aldehídos del mismo número de átomos de carbono, como intermediarios de reacción en la oxidación del alcohol, las actividades de diferentes nanopartículas soportadas con respecto a diversos intermediarios todavía deben ser comparada para descubrir un sitio activo que facilite la reacción de oxidación del alcohol mediante la aceleración de la reacción de oxidación hacia una mineralización de alto rendimiento [58,60].

De acuerdo a lo antes planteado, es de interés en el presente proyecto de investigación lograr diseñar catalizadores específicos que sean activos hacia la determinación y la oxidación selectiva de metanol partiendo de la mezcla sintética de alcoholes metanol-etanol en fase acuosa a temperatura ambiente y su aplicación en reactores continuos, proponiendo así nuevas estrategias de remoción de metanol más amigables con el ambiente y tecnologías catalíticas que busquen sentar las bases para brindar sustentabilidad a los procesos de producción artesanal de bebidas alcohólicas. Para ello, este trabajo está dividido en dos fases de investigación. La primera fase consiste en analizar y comparar las actividades de oxidación catalítica con $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y fotocatalítica con TiO_2 para la determinación de metanol usando hidróperóxido de terbutilo como oxidante en agua y su rápida determinación por electroforesis capilar. La segunda fase se enfoca en diseñar diferentes catalizadores monometálicos a base de Pt y Pd que puedan ser específicos hacia la competitiva remoción de metanol mediante su oxidación total (mineralización) usando peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular como oxidantes y el desarrollo de un análisis cinético del catalizador que muestre mejor desempeño en un reactor continuo.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Methanol
Methylalkohol
 $\text{CH}_3\text{-OH}$
R: 11-23/24/25-
39/23/24/25
S: 7-16-36/37-45
Giftklasse: 3

INFORM YOURSELF.

WARN OTHERS.

SAVE LIVES.

2. Antecedentes

Según el informe de 2013 de la Organización Mundial de la Salud, el alcohol ilegal o no registrado se define como “alcohol producido de manera informal, clandestina o artesanal (legal o ilegal), alcohol de contrabando, alcohol destinado a usos industriales o médicos, alcohol obtenido a través de compras transfronterizas registrados en una jurisdicción diferente), así como el consumo de alcohol por los turistas” [10,61]. De acuerdo a esto, la producción ilegal de bebidas alcohólicas representa una problemática global en el mundo. Siendo la intoxicación por metanol la principal causa, ya que se produce de manera no controlada y en concentraciones fuera de las permisibles. El metanol se produce comúnmente en licores a base de frutas por la acción de la *pectina esterasa* que encuentran en las frutas (especialmente uvas y ciruelas) formado durante la fermentación, explicando su presencia en el alcohol de producción nacional [16].

En el trabajo realizado por Escalante-Minakata *et al.* (2012), presentan los aspectos químicos y moleculares del proceso de producción del mezcal obtenido a partir de *Agave salmiana*. En este estudio se incluye la optimización de las condiciones fermentativas y la cuantificación de los compuestos volátiles que impactan en las características finales de la bebida. Además, dicho trabajo presenta de forma esquematizada y detallada el proceso de producción del mezcal en México, que fue de utilidad para la interpretación de los procedimientos que se llevan a cabo durante su realización, como los son: La “jima”, cocción, molienda, fermentación, destilación, almacenamiento y distribución. [9].

De la misma manera, en el trabajo realizado por Vera-Guzmán *et al.* (2009), evaluaron los principales compuestos volátiles mayoritarios generados durante el cocimiento, la fermentación de mostos y su permanencia en el producto final (mezcal) de las especies *Agave angustifolia* Haw. y *A. potatorum* Zucc. destilados con el sistema tradicional del Estado de Oaxaca, México. Los volátiles mayoritarios presentes desde los agaves cocidos hasta los productos

finales fueron: metanol (3420 ppm), etanol y ácido acético, mientras que 2-metil-1-propanol y 3-metil-1-butanol se produjeron a partir de la fermentación. La composición de volátiles fue diferente entre los dos mezcales; el de *A. angustifolia* presentó mayores contenidos de metanol, alcoholes superiores y ácido acético que el mezcal de *A. potatorum* [4].

En este sentido, en el estudio desarrollado por Morgan *et. al* (2001), identificaron y cuantificaron el metanol (6320 ppm), 2-butanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol y 3-metil-1-butanol, durante las etapas de la destilación y rectificación del Moonshine elaborado artesanalmente y obtenido a partir de la *Zea mays* mediante la técnica de cromatografía de gases. Donde explican que el metanol se produce a partir de la desmetilación de pectinas presentes en el sustrato. Diversos estudios indican que las cepas de *Saccharomyces cerevisiae* tienen enzimas con actividad de metil esterasa como la fosfatasa carboximetilesterasa (Wei *et al.*, 2001), cuya actividad posiblemente se ve favorecida durante la fermentación, hidrolizando las pectinas presentes en el mosto del sustrato. En este estudio se esperaba que, por su bajo punto de ebullición (p.e 64.5 °C), el metanol se comportara como un producto de las cabezas y colas, su presencia durante esta etapa puede ser debido a que el metanol es un compuesto orgánico muy polar y altamente soluble en agua. Además, que no se tiene un control de la temperatura del alambique de destilación. Aunado a esto, durante la rectificación se observó un aumento en la concentración inicial de metanol. Lo cual puede deberse a que los productores someten las fracciones obtenidas de la destilación (cabeza, corazón y cola) a la rectificación, aunado a un inadecuado almacenamiento, ya que los recipientes no son lavados entre lote y lote [30].

En la revisión de agave y mezcal realizada por Pérez-Hernández *et al.* (2016), se efectuó una compilación de investigaciones realizadas sobre las diferentes etapas del proceso productivo del mezcal a partir de agave en algunas regiones productoras de México; con el propósito de explicar las problemáticas

que enfrenta la cadena productiva. Lo importante no sólo es conocer los compuestos mayoritarios como lo plantea Botello *et al.* (2007), cuya presencia está reglamentada, sino también aquellos componentes minoritarios que confieren una huella distintiva de cada producto, propia de un agave, de una región, de un procesamiento; que permita elucidar pruebas de autenticidad y diferenciación de las distintas zonas mezcaleras. Mediante dicho estudio, se identificaron componentes en el mezcal que por su naturaleza química se clasifican en acetales, ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, fenoles y terpenos, siendo los grupos más abundantes en constituyentes y presencia el metanol, alcoholes superiores y ácidos (Lanchenmeier *et al.*, 2006; De León *et al.*, 2008; Botello *et al.*, 2007) que pueden llegar a ser tóxicos y están regidos por las normas oficiales mexicanas [6].

Por su parte, en la revisión y selección del tipo de materiales catalíticos a emplear, la investigación realizada por Socas-Rodríguez *et al.*, (2016) da un indicio, ya que muestran el gran y reciente interés científico de los materiales micro y mesoporosos como la alúmina, las zeolitas, la titania y la sílice, entre otros, debido a sus propiedades inherentes, así como sus aplicaciones en una amplia variedad de campos como la catálisis y aunque también se han utilizado como fases estacionarias en cromatografía o fases pseudo-estacionarias en electroforesis capilar, que también han encontrado un lugar en particular en las técnicas de extracción a base de sorbentes. De hecho, se utilizan actualmente como sorbentes en la extracción en fase sólida, microextracción en fase líquida. La superficie de los estos materiales es sintonizable y, como resultado, pueden ser convenientemente funcionalizados, agregado o unido a otros soportes que aumentan su uso potencial como sorbentes y catalizadores [62].

La justificación en el uso del cobre como catalizador candidato en la oxidación de metanol se basa en el trabajo desarrollado por Ganesh *et al.* (2010), quienes diseñaron un catalizador de cobre en boehmita [Cu/AlO(OH)] para la oxidación de diversos alcoholes alifáticos, aromáticos, alicíclicos, bencílicos y

alílicos a los correspondientes compuestos carbonílicos en agua y a temperatura ambiente. Las condiciones de reacción para la oxidación catalítica de alcoholes fueron optimizadas con diferentes proporciones molares, disolventes y oxidantes utilizando un sistema de 1-feniletanol como modelo. El alcance de la reacción fue extendida a varios tipos de alcoholes. Se realizaron pruebas de quimioselectividad, heterogeneidad y reutilización. El catalizador mostró un buen desempeño al obtener indicadores catalíticos de conversión y selectividad mayores al 90%. El uso del agua como solvente a temperatura ambiente hace que la reacción sea interesante desde un punto de vista económico y ambiental [63].

La fotocatalisis también representa una excelente estrategia para el proceso de oxidación de alcoholes, así lo demuestra el trabajo realizado por Wang *et al*, (2016) quienes sintetizaron nanocristales de TiO₂ con nanopartículas de Pd mediante hidrólisis solvotérmica, combinando la vía de deposición por fotorreducción, la cual exhibió una alta actividad en las oxidaciones de alcohol selectivas en medio acuoso bajo irradiación con luz UV que posee efectos promotores sinérgicos a través del alto grado de cristalización, además la alta energía superficial y abundantes vacantes de oxígeno en la superficie permitieron la mayor adsorción de O₂ y una fuerte interacción Pd-TiO₂. Alcanzando valores de conversión y selectividad mayores al 90% [64].

Sobre la selección de los soportes en este proyecto de investigación, el trabajo realizado por Andrushkevich *et al*, (2016) muestra algunos que desempeñaron mejor actividad, ya que estudiaron el rendimiento catalítico de vanadia sobre sílice, alúmina, ZSM-5 y titania y se investigó en la oxidación selectiva de etanol. Se demostró que la actividad y la distribución del producto dependen en gran medida del material de soporte, que determina la estructura de las especies de vanadia soportadas. Las especies de vanadia de superficie monomérica y las de superficie polimérica se formaron principalmente sobre sílice y ZSM-5 cuando el contenido de vanadio no excedió lo necesario para la

monocapa ideal. La mayor actividad se observó para la especie de vanadia polimérica y, en consecuencia, se logró el mejor rendimiento catalítico en el catalizador de monocapa $V_2O_5/ZSM-5$. A bajas temperaturas entre 110 y 150°C, este catalizador demostró una alta actividad en la oxidación de etanol a acetaldehído con una selectividad que oscila entre el 80% y el 100%. A una temperatura cercana a los 200°C, el mismo catalizador fue activo en la oxidación de etanol a ácido acético con una selectividad de aproximadamente el 65% [65].

En la búsqueda de materiales catalíticos que sean competitivos hacia la oxidación de metanol surge el trabajo realizado por Qi *et al.* (2016), donde diseñaron un catalizador de paladio y platino soportado en nanotubos de carbono (Pd/NTC y Pt/NTC) con un tamaño de partícula promedio de 2.7 nm, el cual es preparado en medio acuoso para la reacción de oxidación selectiva de alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol). Durante las pruebas preliminares de actividad que realizaron muestran que los catalizadores de platino y paladio soportados en NTC son altamente activos hacia la oxidación de metanol más que el etanol en una relación de actividad másica de 237:1 para el platino y 95:1 para el paladio respectivamente. La alta actividad del catalizador hacia la reacción de oxidación de alcoholes se puede atribuir a varias razones. En primer lugar, Pd/NTC y Pt/NTC catalizan la reacción de oxidación de aldehídos más eficientemente que Ag/NTC y Au/NTC. En segundo lugar, mediante interacción metal-soporte, el tamaño de partícula de Pd y Pt se puede reducir en gran medida de 17.7 nm a 2.7 nm sin cubrir la superficie del catalizador mediante surfactantes, lo que lleva a una alta área superficial activa tanto para Pd y Pt. En tercer lugar, el soporte puede adsorber el enlace C-C de alcoholes de cadena larga, proporcionando una alta actividad en la oxidación de alcoholes de cadena más corta [24].

Por último, el uso de catalizador de platino sobre faujasita en la electro-oxidación de metanol y etanol está mostrando resultados interesantes, así lo señalan los trabajos desarrollado por Medina-Ramírez *et al.* (2018) y Ruiz-

Camacho *et al.* (2019), ya que reportan que el catalizador de platino sobre faujasita fue más activo para las reacciones de oxidación de estos alcoholes que el catalizador de platino sobre carbono. Además, la porosidad del soporte de zeolita modificó la dispersión de Pt y el tamaño de partícula. La presencia de faujasita mejoró la actividad catalítica de Pt para la oxidación del metanol. Los electrocatalizadores de Pt son más activos para el etanol en comparación con la oxidación del metanol. La estabilidad y actividad de Pt se modifica por el mecanismo de oxidación del alcohol [66,67].

2.1. Oxidación de alcoholes

La oxidación de los alcoholes es una reacción orgánica muy común porque, según el tipo de alcohol y el oxidante empleado, los alcoholes se pueden convertir en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos. La oxidación de un alcohol se consigue cuando el número de enlaces C-O aumenta en el átomo de carbono del carbinol (C-OH). A continuación, se comparan los distintos estados de oxidación que pueden adquirir los alcoholes primarios, secundarios y terciarios (Figura 1).

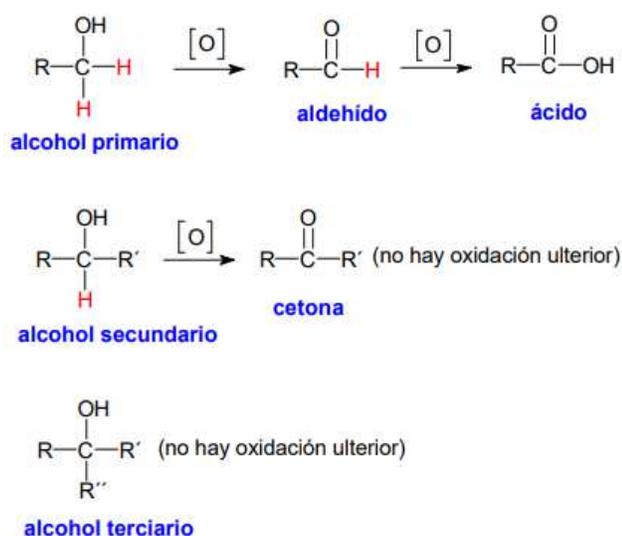


Figura 1. Rección de oxidación de alcoholes

La oxidación de un alcohol primario conduce a un aldehído. Sin embargo, a diferencia de las cetonas, los aldehídos se pueden continuar oxidando para dar lugar a ácidos carboxílicos. Muchos agentes oxidantes no son quimiosselectivos porque no permiten parar la oxidación de un alcohol primario en la etapa de aldehído, de manera que el alcohol primario, a través del aldehído, acaba oxidándose hasta ácido carboxílico. Uno de los reactivos que convierten directamente a los alcoholes primarios en ácidos carboxílicos es precisamente el ácido crómico [68].

2.2. Oxidantes

Un agente oxidante o comburente es un compuesto químico que oxida a otra sustancia en reacciones electroquímicas o de reducción-oxidación. En estas reacciones, el compuesto oxidante se reduce. Debido a que la reacción de oxidación está tan extendida (explosivos, síntesis química, corrosión), el término oxidante ha pasado a adquirir múltiples significados [69].

En una definición, el oxidante recibe electrones de un reactivo. En este contexto, el oxidante se denomina aceptor de electrones. Un oxidante clásico es el ion ferrocenio $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, el cual puede aceptar un electrón y transformarse en ferroceno $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. El mecanismo de transferencia electrónica es de gran interés, y puede ser descrito como de esfera interna o externa. En otra acepción más coloquial, el oxidante transfiere átomos de oxígeno al sustrato. En este contexto, el oxidante puede ser descrito como un agente oxigenante o un agente de transferencia de átomos de oxígeno. Algunos ejemplos son el anión permanganato MnO_4^- , el cromato CrO_4^- y el tetróxido de osmio, OsO_4 . Nótese que todos estos compuestos son óxidos, más concretamente polióxidos. En algunos casos, estos óxidos pueden utilizarse como aceptores de electrones, como en la reacción de conversión de permanganato MnO_4^- a manganato MnO_4^{2-} .

En la combustión, al oxidante también se le llama comburente. Un comburente es cualquier sustancia que en ciertas condiciones de temperatura y presión puede combinarse con un combustible, provocando así una combustión. Actúa oxidando al combustible y por lo tanto siendo reducido por este último. El comburente por antonomasia es el oxígeno atmosférico, O_2 , o dioxígeno, que se encuentra normalmente en el aire con una concentración porcentual en volumen aproximada del 21 %. Todos los comburentes tienen en su composición oxígeno disponible, ya sea en forma de oxígeno molecular, como se ha dicho, o bien como oxígeno que ceden en el momento de la combustión. Para que se produzca la combustión es necesaria la presencia de una proporción mínima de dioxígeno, que por regla general va de un 15 % hasta, en casos extremos, un 5 % [68].

2.2.1. Tipos

Todos los elementos tienen la misma capacidad de captar o ceder electrones, aunque, los elementos no poseen todos el mismo poder oxidante o reductor. De esta forma algunos compuestos presentan mayor capacidad para actuar como oxidantes en tanto otros como actúan como reductores. En este sentido, los metales tienen en la mayor parte de los casos, grandes poderes reductores, una vez que fácilmente pierden electrones. A través de la ordenación de los elementos antes referida, logra afirmar cual es la posibilidad de que un metal promueva el desplazamiento del hidrógeno de un ácido como por ejemplo el ácido clorhídrico. Los metales alcalinos son particularmente reductores motivo por el cual el sodio, así como el litio e inclusive el potasio son capaces de reducir el agua, originando liberación de hidrógeno como descrito antes. En la Tabla 1 se muestran listados los agentes oxidantes más comúnmente empleados [68].

Tabla 1. Lista de agentes oxidantes más comunes

Agente	Productos de la oxidación
O_2 oxígeno	Varios, incluyendo óxidos, H_2O , o CO_2
O_3 ozono	Varios,

Cl ₂ cloro	Cl ⁻
Br ₂ bromo	Br ⁻
I ₂ yodo	I ⁻
ClO ⁻ hipoclorito	Cl ⁻
ClO ³⁻ clorato	Cl ⁻
HNO ₃ ácido nítrico	NO óxido nítrico, NO ₂ dióxido de nitrógeno
Cromo hexavalente	Cr ³⁺
MnO ₄ ⁻ permanganto	Mn ²⁺ (ácido) or MnO ₂ (básico)
H ₂ O ₂ , <i>t</i> -BuOOH	Varios, incluyendo óxidos, H ₂ O, o CO ₂

2.2.2. Consideración para la selección de oxidantes

El número de agentes oxidantes disponible para el químico orgánico está creciendo con enorme rapidez. Al igual que con todos los métodos sintéticos, el interés se centra en el desarrollo de reactivos altamente selectivos que operen sólo sobre un grupo funcional de una molécula compleja, sin afectar a otros grupos funcionales que pudieran estar presentes. De los numerosos reactivos que se pueden utilizar para oxidar alcoholes, sólo podemos considerar los más comunes, aquellos que contienen Mn⁶⁺ o Cr⁶⁺. El manganeso se utiliza en su forma heptavalente (en la forma de permanganato de potasio, KMnO₄). También se utiliza mucho el cromo hexavalente, en particular el ácido crómico (a partir de K₂Cr₂O₇) [69].

Para la selección del agente oxidante a usar en una determinada reacción, debe realizarse un estudio cuidadoso. El oxidante deberá cumplir una serie de requisitos [68]:

- El oxidante elegido deberá ser lo suficientemente fuerte como para producir una reacción prácticamente completa con la sustancia a oxidar.

- No deberá ser tan enérgico que sea capaz de reaccionar con cualquiera de los componentes de la solución que se pretende oxidar, salvo la especie deseada.
- El oxidante debe reaccionar rápidamente con la especie a determinar. Esta última condición podría no cumplirse a pesar de estar satisfechas las dos primeras, como consecuencia de un mecanismo de reacción muy complicado que es precisamente lo que suele ocurrir cuando deben transferirse varios electrones o se produce rotura de cadenas o formación de enlaces químicos.

2.3. Reacciones de oxidación y reducción

Se denomina reacción de reducción-oxidación, de óxido-reducción o, simplemente, reacción redox, a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación [70]

Para que exista una reacción de reducción-oxidación, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:

- El agente oxidante es aquel elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido.
- El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, siendo oxidado [71].

Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio, se convierte en un elemento oxidado, y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un «par redox». Análogamente, se dice que, cuando un elemento químico capta electrones del medio, este se

convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par redox con su precursor oxidado. Cuando una especie puede oxidarse, y a la vez reducirse, se le denomina anfólito, y al proceso de la oxidación-reducción de esta especie se le llama anfólización.

2.3.1. Tipos

Debido a que las reacciones redox son un tipo importante de transformaciones que ocurren en la química de las reacciones, hay que ser capaces de reconocerlas. A continuación, se muestran algunos tipos especiales de reacciones redox [70].

- **Reacciones de combustión:** Una reacción de combustión es una reacción redox entre un compuesto y una molécula de oxígeno (O_2) para formar productos que contienen oxígeno u oxigenados. Cuando uno de los reactivos es un hidrocarburo, los productos incluyen dióxido de carbono y agua. Para el caso en estudio, las reacciones analizadas corresponden a reacciones de combustión.
- **Reacciones de desproporción:** Una reacción de desproporción (o reacción de dismutación) es una reacción en la que un solo reactivo se oxida y se reduce al mismo tiempo. Un caso típico de esta reacción es la desproporción del ion hipoclorito en la producción de cloro comercial.
- **Reacciones de desplazamiento simple:** Una reacción de desplazamiento simple (o reacción de sustitución simple) sucede cuando dos elementos intercambian lugares en un mismo compuesto. Por ejemplo, muchos metales reaccionan con ácidos diluidos para formar sales e hidrógeno en forma gaseosa.

2.3.2. Oxidación catalítica

La oxidación catalítica implica el proceso donde la oxidación de las sustancias contaminantes o no deseadas se realiza empleando un catalizador en presencia de algún oxidante, reduciendo así la energía de activación necesaria para llevar a cabo tal reacción. En este caso particular, la oxidación selectiva de alcoholes a compuestos carbonílicos es una de las transformaciones de grupos funcionales más importantes en la síntesis orgánica [72], ya que los productos son valiosos como intermedios y son componentes de alto valor para la industria y los laboratorios. La oxidación catalítica viene a reemplazar el clásico método de oxidación homogénea donde se empleaban condiciones de reacción severas, procedimientos de reacción complicados y la necesidad de usar oxidantes y solventes tóxicos. Ya que propone la implementación de un método de oxidación suave pero eficiente, con fácil manejo y un disolvente verde no tóxico, cuya selección es un área difícil de investigación en síntesis orgánica [63]. Muchos ejemplos de sistemas catalíticos heterogéneos hacen uso de paladio [73], cobre [74] o compuestos de rutenio [75], entre otros, soportado en su mayoría sobre compuestos de óxidos metálicos debido a su fácil interacción química [76], donde la incorporación de la fase activa juega un rol redox en la rápida oxidación catalítica del alcohol, que dependiendo del oxidante empleado y su pKa podría oxidarlo en productos intermedios (como aldehídos), finales (ácidos orgánicos) o incluso mineralizarlo (CO_2). Uno de los mecanismos propuestos de la oxidación catalítica de alcoholes y sustancias orgánicas es el que se muestra en la Figura 2 [63].

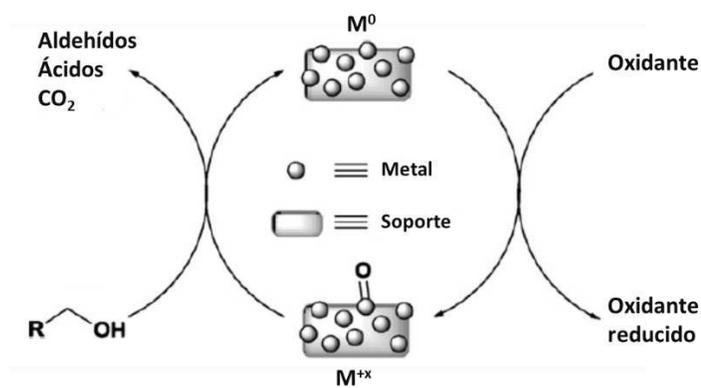


Figura 2. Mecanismo de oxidación catalítica de alcoholes

2.4. Soportes catalíticos

2.4.1. Alúmina

El óxido de aluminio, también conocido comúnmente como alúmina, forma, múltiples polimorfos y especies hidratadas, tanto cristalinas como amorfas, cuyas propiedades y aplicaciones son muy diferentes entre sí. Las características estructurales de algunas de las formas cristalinas son de interés para comprender tanto sus propiedades como los métodos para su preparación [77]. La forma cristalina de la alúmina tiene fórmulas químicas Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ que corresponde con un distinto nivel de hidratación y cuyas fórmulas pueden también escribirse como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n = 0, 1$ y 3 respectivamente [78].

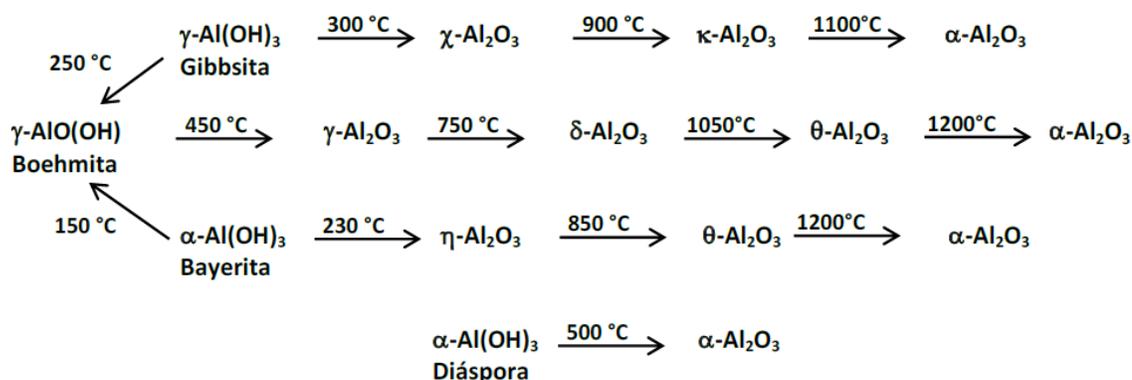


Figura 3. Fases Cristalinas de la alúmina

La alúmina es utilizada en muchas aplicaciones industriales tales como: soportes para catalizador, cerámicos y adsorbentes, por ello, su producción es de gran interés. Por su parte, el óxido de aluminio se puede obtener por la deshidratación térmica del tri-hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) u oxi-hidróxidos de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$, en un intervalo de temperatura de los 400 a 1100 °C. Durante el proceso de deshidratación se pueden formar diferentes transiciones de la alúmina (Figura 3), las cuales se identifican como: alfa (α), chi (χ), eta (η), delta (δ), kappa (κ), theta (θ) y gamma (γ). La naturaleza del producto obtenido durante

la deshidratación depende de la temperatura y del tipo de hidróxido usado como precursor (gibbsita, diáspora, bayerita y boehmita) [79].

Todas las alúminas de transición se basan en un empaquetamiento compacto de aniones O^{2-} en la red con Al^{3+} en sitios octaédricos y tetraédricos (Figura 4). Las alúminas $\chi-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$, y $\gamma-Al_2O_3$, presentan un empaquetamiento cúbico cerrado, mientras que $\kappa-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, y $\delta-Al_2O_3$ presentan un empaquetamiento hexagonal compacto. Las estructuras del cristal de las alúminas de transición son: γ (espinela cúbica), δ (ortorrómbica) y θ (monoclínica) todas ellas parte del mismo empaquetamiento cúbico cerrado de oxígenos en la red y difiere en la distribución de los cationes aluminio entre sitios octaédricos y tetraédricos. La γ -alúmina tiene una estructura tipo espinela ($MgAl_2O_4$), tiene capa de iones O^{2-} en un arreglo cúbico compacto y capas de iones Al^{3+} algunas veces en coordinación tetraédrica y otras octaédricas con los oxígenos que presentan un empaquetamiento cúbico cerrado [80].

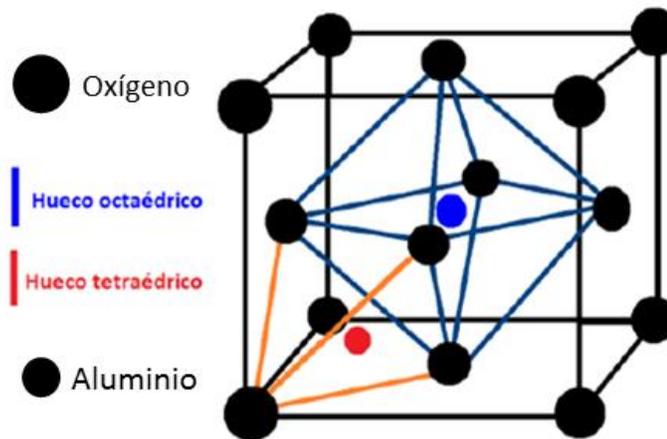


Figura 4. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina

a. Naturaleza de la superficie de la alúmina

La deshidratación parcial del hidróxido de aluminio permite la obtención de la alúmina. Durante el tratamiento térmico ocurre una pérdida de peso debido a

la desorción física del agua ligada o condensada en los grupos hidroxilos dejando expuesto el ion Al^{+3} , que debido a su deficiencia electrónica se comporta como un sitio ácido de Lewis. Sin embargo, algunos grupos hidroxilos permanecen en la superficie durante el tratamiento térmico y actúan como donadores de protones, generando el carácter ácido de Brønsted (Figura 5), de cuya concentración dependen las propiedades catalíticas de la alúmina [78].

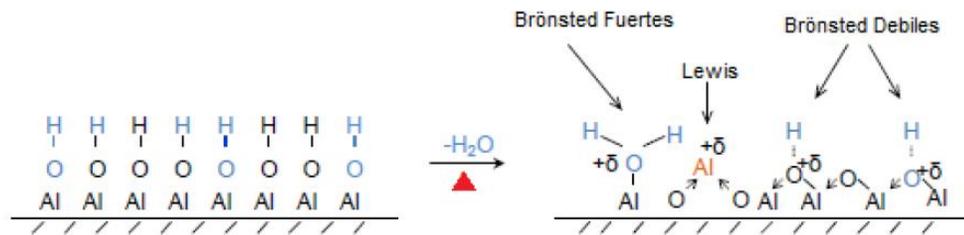


Figura 5. Sitios ácidos de Lewis y de Brønsted de la alúmina

b. La alúmina como soporte y catalizador

Los soportes son la base estructural de los catalizadores. Las características más importantes de un soporte son la porosidad y la permeabilidad, ya que éstos influyen en que se lleven a cabo fenómenos de transferencia de masa entre el soporte y la sustancia a depositar de una forma adecuada. Entre los soportes empleados en catálisis heterogénea, la alúmina es la más ampliamente usada, debido a que cuenta con las características texturales adecuadas para el funcionamiento de un proceso catalítico, tales como: disponer de gran área superficial y altamente porosa, el volumen del poro permite el acceso a reactivos y productos, buena estabilidad estructural, puede prepararse con una amplia gama de sustancias como los alcóxidos, además de su bajo costo [81]. La alúmina, como soporte catalítico, permite la dispersión de varios tipos de fases activas tales como óxidos de metales de transición, óxidos de metales nobles, grupos inorgánicos y grupos orgánicos [82].

La alúmina como catalizador permite que la reacción se lleve a cabo por un mecanismo alternativo con menor energía de activación que en un proceso no catalizado, facilitando así la formación de compuestos e incrementando los beneficios dentro de un proceso. La actividad de la alúmina como catalizador, en parte depende de la extensión de su área superficial, por consiguiente, la alúmina siempre es porosa [83]. Las reacciones en los catalizadores de alúmina tienen lugar en los centros activos (ácidos o básicos). En los catalizadores ácidos estos centros activos actúan como donadores o receptores de protones y en los básicos pueden actuar como receptor de hidrógeno [84].

2.4.2. Titania

Como se ha explicado anteriormente, el TiO_2 es el fotocatalizador por excelencia, ya que se trata de un material inerte (tanto desde el punto de vista químico como biológico), estable bajo irradiación UV, baja toxicidad, relativamente barato, fácil de producir y con una alta eficacia en un gran número de procesos fotocatalíticos [85]. El TiO_2 es un sólido blanco, insoluble y con tamaño de partícula entre 30-300 nm en las preparaciones sintetizadas por la industria. Así, se ha utilizado en numerosas aplicaciones, en la industria de la pintura, como recubrimientos ópticos, en la industria del papel, la cosmética, en la fabricación de productos textiles y alimentarios. En el campo de la fotocatálisis su carácter de semiconductor hace posible su aplicación para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes tanto en aire como en agua. Se considera que su alta fotoactividad está relacionada con una mejora en el proceso de separación de carga que se consigue al poner en contacto cristales de anatasa y rutilo [86].

El TiO_2 tiene una energía de salto de banda (band gap) de 3.0-3.2 eV, dependiendo de si su estructura cristalina es rutilo o anatasa [87], lo que permite la absorción de una pequeña fracción del espectro solar, aproximadamente del 5% (2-8%), correspondiente a la radiación UV. Ésta es una de sus principales desventajas, que trata de solventarse en la actualidad mediante la síntesis de

fotocatalizadores activos en la región visible del espectro, por ejemplo, mediante el dopado aniónico o catiónico. La modificación de las condiciones de preparación del catalizador permite modular las propiedades fisicoquímicas del semiconductor. Como consecuencia, en la actualidad, existe un gran interés en la comunidad científica en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan la preparación y diseño de materiales con un control preciso de sus características fisicoquímicas para adaptarlas a cada aplicación en particular, sin olvidar la viabilidad desde el punto de vista económico [88].

a. Estructura cristalina

Todas las fases del TiO_2 están constituidas por octaedros TiO_6 ligeramente elongados que se unen compartiendo vértices o aristas. Las fases anatasa y rutilo, que son los polimorfos más frecuentemente utilizados, pertenecen al sistema tetragonal; en el caso del rutilo cada octaedro está rodeado de otros diez, ocho de los cuales comparten vértices y con los otros, aristas a lo largo del eje c de la estructura. En la estructura TiO_2 -anatasa, cada unidad TiO_6 se une a otras ocho, cuatro conectadas por los vértices y cuatro por las aristas (Figura 6) [89].

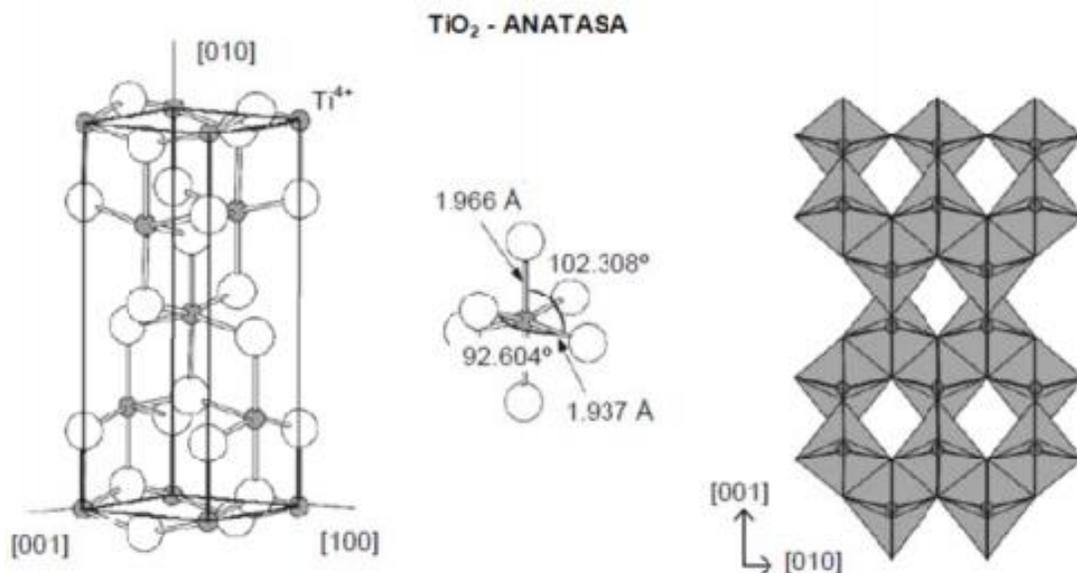


Figura 6. Estructura cristalina del TiO_2 en fase anatasa [89]

Se considera que el TiO_2 -rutilo es la fase termodinámicamente estable del TiO_2 en un amplio rango de temperaturas, aunque la diferencia en la entalpía de formación con respecto a estructuras anatasa o brookita es pequeña [90], porque pequeñas variaciones en el método de síntesis (como reactivos empleados, acidez del medio, entre otras) pueden alterar significativamente la proporción en la que aparecen los distintos polimorfos del TiO_2 . De hecho, es normal obtener únicamente las dos fases metaestables, anatasa y brookita, en muestras preparadas mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas.

Desde el punto de vista de la fotocatalisis, parece existir un consenso en el que la fase metaestable TiO_2 -anatasa ha demostrado ser la forma más fotoactiva de las tres [87] a bajas temperaturas ($< 700\text{ }^\circ\text{C}$), mientras que el rutilo presenta una menor eficiencia [91] siendo más estable a altas temperaturas. Por otro lado, la brookita sólo es estable a temperaturas bajas. El grado de cristalinidad del TiO_2 es un factor importante en la determinación de la fotoactividad del material, puesto que los defectos de la red cristalina pueden actuar como centros de recombinación de los pares hueco-electrón (par e^-/h^+). Este parámetro viene definido como el grado de perfección del ordenamiento de la estructura.

b. Nanopartículas de titania

Los cambios estructurales y texturales del óxido de titanio generalmente producen cambios en la actividad fotocatalítica y por tanto es importante determinar la influencia del tamaño de partícula en las propiedades fisicoquímicas [92]. Una de las formas más habituales de modificar la morfología de las partículas es durante el proceso de síntesis. El interés por la utilización de nanopartículas de TiO_2 ha ido en aumento en los últimos años, debido a que los materiales con tamaño de partículas nanométricas presentan propiedades electrónicas y estructurales diferentes a sólidos con idéntica composición, pero con dimensiones en el rango de los micrómetros [93]. Se denominan partículas

primarias a las nanopartículas aisladas, que corresponden al tamaño del dominio cristalino, mientras que las partículas secundarias son los aglomerados de estos pequeños cristales, cuyo tamaño afecta a propiedades como difusión de luz y transporte de materia.

La utilización de nanopartículas ofrece importantes ventajas. De hecho, la mayor parte de óxidos de titanio comerciales que se pueden encontrar en el mercado, tal como el TiO₂-P25, están constituido por cristales de tamaño nanométrico. Una de las principales ventajas está relacionada con la geometría, ya que al disminuir el tamaño de cristal aumenta la proporción de átomos presentes en posiciones superficiales. Así, en el caso de la anatasa el porcentaje de átomos superficiales crece de forma casi exponencial para tamaños de cristal menores de 10 nm [94]. Como consecuencia, la superficie específica aumenta produciéndose un efecto positivo en la actividad fotocatalítica.

c. Fotocatálisis heterogénea con titanía

Como ya se ha mencionado, la fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una foto-reacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). De todos los fotosensibilizadores que existen el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el TiO₂ en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo [95].

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/liquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial

entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la foto-excitación (Figura 7) cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+) [96].

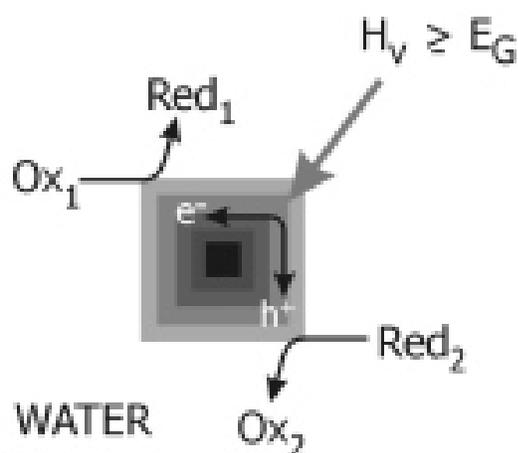
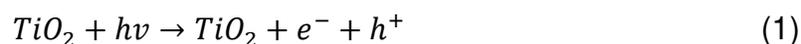


Figura 7. Representación esquemática de una partícula de semiconductor excitada con radiación ultravioleta

Para el caso del TiO_2 , en forma de anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia como se muestra en la ecuación (1) [97]:



En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida (ecuación (2)) como con grupos OH^- (ecuación (3)) para formar radicales hidroxilos (OH^\bullet).





Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxidos (ecuación (4)) y peróxido de hidrógeno (ecuación (5)).



2.4.3. SBA-15

El desarrollo de las partículas SBAs ha puesto un gran avance dentro de la familia de los sólidos mesoporosos ordenados. Estos se logran sintetizar usando copolímeros de tres bloques no iónicos comerciales como surfactantes, alcanzando a desarrollar materiales silícicos ordenados con mesoporos grandes, en el rango de 4.5-30 nm y paredes más gruesas de 3.0-7.0 nm. Estos nuevos sólidos mesoestructurados se designaron como materiales SBA, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde fue desarrollado por primera vez [98].

La sílice SBA-15 (“Santa Barbara Amorphous”, por sus siglas en inglés) es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30 nm en 2 dimensiones, este material mesoporoso se sintetiza bajo condiciones fuertemente ácidas y este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA-15 [99]. Sus mesoporos y microporos ordenados e interconectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura (Figura 8), lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis, así como el encapsulamiento de fármacos o de nanopartículas magnéticas para distintas aplicaciones. Las principales características o ventajas de este material pueden ser:

- La SBA-15 presenta poros más grandes y paredes más gruesas que el MCM-41.
- La SBA-15 tiene una estabilidad hidrotérmica excepcional (resiste al menos 48 h en agua hirviendo).
- La SBA-15 no es solamente mesoporosa, sino que contiene una cantidad significativa de microporos en las paredes [98].
- La SBA-15 presenta una alta resistencia mecánica a la compresión (~ 200 MPA), además ha demostrado cierta flexibilidad en su estructura [99].
- Los canales de la SBA-15 no son independientes, ya que se encuentran conectados mediante micoporosidad o mesoporos secundarios [100].

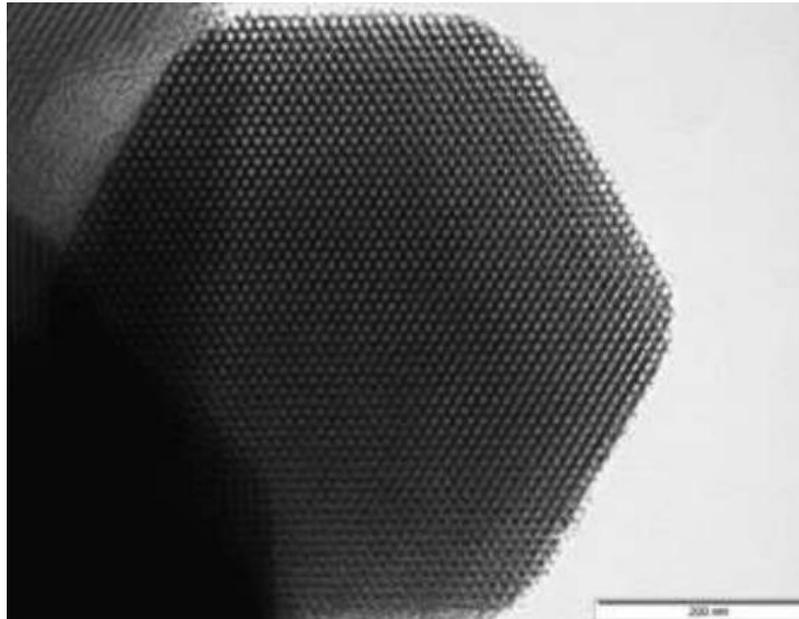


Figura 8. Micrografía HRTEM del arreglo estructural de la SBA-15 [100]

2.4.4. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, han sido conocidas por 250 años, cuando fueron descubiertas por primera vez en 1756 por el mineralógco sueco Alex Fredrik Cronstedt, siendo entonces la stilbita el primer tipo de zeolita descubierto. Cronstedt descubrió que si calentaba la zeolita ésta desprendía agua en forma de vapor, por esta razón le dio el nombre de zeolita,

que proviene del griego zeo (hervir) y lithos (piedra) [101]. En el caso de las zeolitas naturales, estas presentan una serie de limitaciones en cuanto a cristalinidad y pureza, así como variación de composición química de un depósito a otro. Los científicos de esa época hicieron muchos esfuerzos para intentar recrear las condiciones en las que se lleva a cabo la síntesis de las zeolitas en la naturaleza. Sin embargo, fue hasta 1948 cuando Richard Barrer sintetizó exitosamente la primera zeolita. Desde ese momento comenzó el desarrollo de una amplia variedad de zeolitas sintéticas, hasta la fecha se conocen alrededor de 206 tipos de zeolita, donde más de 40 son zeolitas naturales y el resto son zeolitas sintéticas, y sigue en aumento [102]. La fórmula molecular general de una zeolita puede ser descrita como $M_{2/n}O:Al_2O_3:xSiO_2:yH_2O$. Donde M representa el catión intercambiable de valencia n, x e y son el número total de tetraedros presentes en cada celda unitaria [103].

Las zeolitas son bien conocidas por sus propiedades ácidas, que se describen según la fuerza, naturaleza, densidad o concentración y localización de los sitios ácidos [102]. La acidez está asociada con la presencia de aluminio u otros cationes trivalentes en la estructura de la zeolita, creando una carga negativa en la estructura. La fuerza y naturaleza de los sitios ácidos en las zeolitas son influenciados por varios factores como la cristalinidad de la estructura, relación Si/Al, tratamientos térmicos previos, entre otros [104]. Los dos tipos de sitios ácidos que típicamente están presentes en las zeolitas son Brønsted, atribuidos a los protones asociados a los enlaces Si-O-Al, y Lewis [105], un esquema se presenta en la Figura 9.

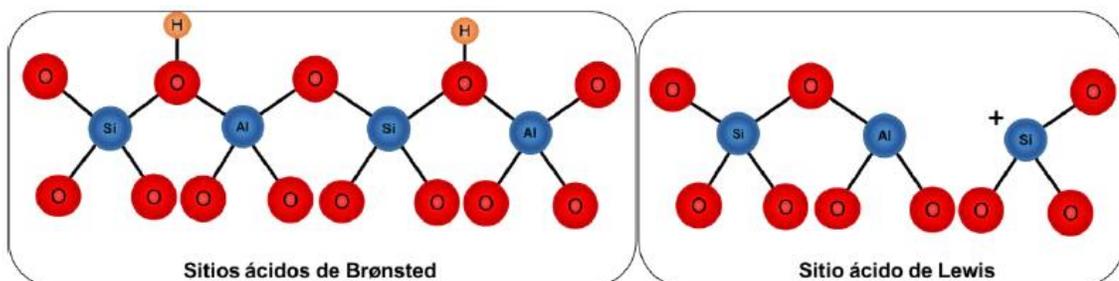


Figura 9. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted

La zeolita está constituida por tetraedros TO_4 (donde T es un átomo de Al o Si generalmente), denominadas unidades primarias de construcción (PBU por sus siglas en inglés), que se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU), que pueden ser desde simples poliedros, como cubos, hasta estructuras más complejas, como cubo-octaedros. La zeolita se construye a partir del ensamblaje de uno o más tipos de SBU. La forma en la que las SBU se ensamblan entre sí determina la forma de la red microporosa y finalmente la estructura final de la zeolita, así como sus características de porosidad, forma y tamaño de canales y poros. La regla de Loewenstein establece la prohibición de pares Al-O-Al en la estructura, ya que existe un impedimento energético que hace que un enlace entre dos tetraedros de AlO_4 sea inestable debido a las repulsiones de carga. De acuerdo con esta regla, el límite de composición inferior de una zeolita sería $Si/Al=1$, donde se tendría igual cantidad de átomos de Si como de Al, pudiendo alternarse entre sí para cumplir la regla de Loewenstein. Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al entre el rango $1 \leq Si/Al < 5$ y de alta relación Si/Al entre $5 < Si/Al \leq \infty$. La zeolita faujasita está conformada por dos familias la FAU-X y la FAU-Y, las cuales difieren en sus relaciones Si/Al, 1 - 1.5 para la FAU X y 1.5 - 3 para la FAU Y [106].

Se puede establecer una relación estructural entre distintas redes zeolíticas en función del número de subunidades secundarias de construcción que comparten, la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (SC-IZA), es la organización encargada de asignar la nomenclatura a los diferentes tipos de zeolitas, identificándolas con 3 letras mayúsculas (FAU, LTA, BEA, entre otras), de acuerdo con la topología de las redes de átomos T (S4R, anillos simples de 4 átomos T), D6R (anillos dobles de 6 átomos T), S6R (anillos simples de 6 átomos T), SOD (β -cage), entre otros [107], independientemente de la composición química o la simetría [108], en la Figura 10 se muestra un esquema de las estructuras que conforman alguno de los tipos de zeolita más comunes [109].

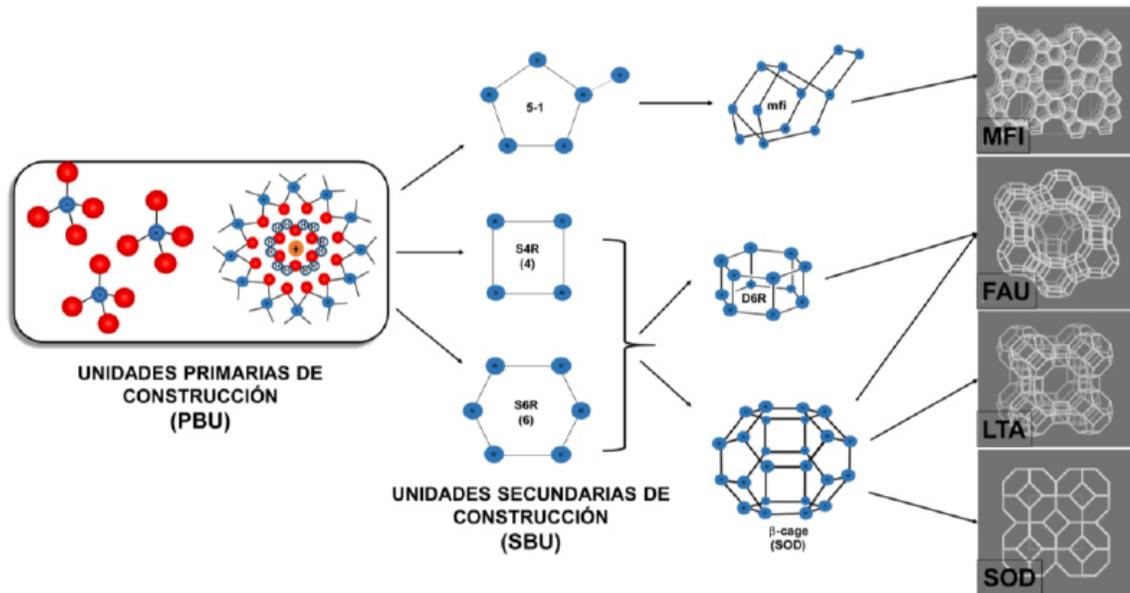


Figura 10. Construcción de zeolitas a partir de estructuras primarias tetraédricas [109]

De entre los catalizadores con soporte, se prefiere por lo general el uso de tamices moleculares, debido al bajo costo y alto rendimiento de este tipo de materiales. Un ejemplo de tamices moleculares son las zeolitas. Existen diferentes tipos de zeolitas como la faujasita y la ZSM5 que se han utilizado de forma generalizada por su estabilidad estructural, propiedades texturales, resistencia al agua y a los ácidos, además de la facilidad para modificar su morfología. La superficie típica de estas zeolitas se encuentra entre 200 y 700 m^2/g , lo cual permite una elevada facilidad para el intercambio iónico con metales, y una alta actividad catalítica en un amplio rango de temperaturas [110]. En la Figura 11 se muestra un esquema de la zeolita faujasita y como es la configuración de las diferentes estructuras, tetraedros, PBU y SBU en la estructura final.

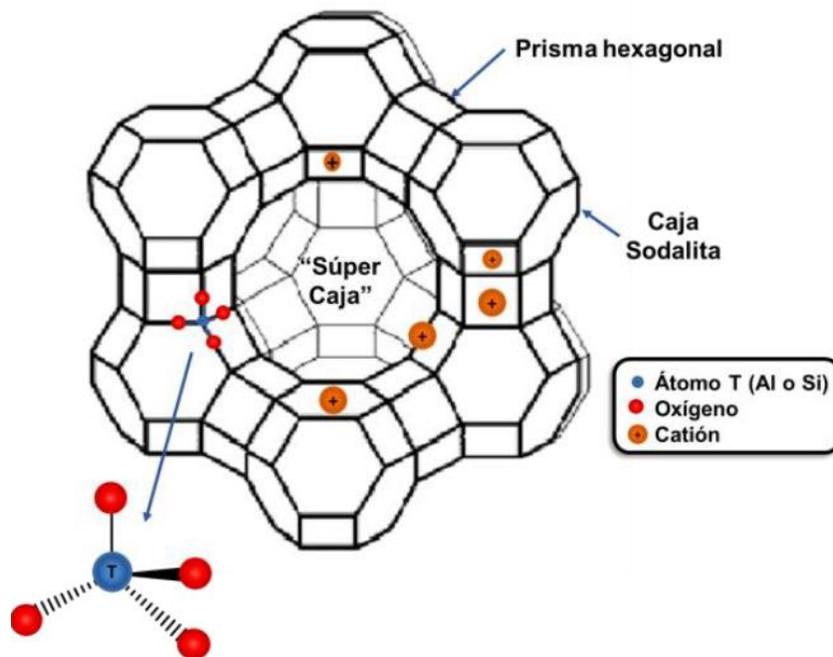


Figura 11. Estructura de la zeolita faujasita Y [110]

2.5. Catalizadores de metales soportados

Los catalizadores de metales soportados en óxidos metálicos se utilizan ampliamente en las industrias de combustibles fósiles, de químicos, y de control de la contaminación. Sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas son altamente influenciadas por varios factores tales como la cantidad y la naturaleza de óxidos metálicos, los métodos de preparación, el pH de la solución de impregnación y las temperaturas de secado y calcinación [111].

Los catalizadores metálicos pueden adherirse en materiales soporte mediante dos tipos de procesos: fisorción y quimisorción. La fisorción se puede emplear con metales que son capaces de formar interacciones de Van der Waals con el soporte, y tales interacciones tienen la ventaja de no alterar la estructura química del catalizador. En la quimisorción conduce a la formación de una unión más fuerte entre el metal y el soporte, pero implica un mayor riesgo de que el catalizador se modifique y, por lo tanto, que probablemente pierda eficacia [112].

Generalmente se busca un soporte que sea térmicamente estable para evitar o reducir la modificación estructural o cristalina asociada a la temperatura que conlleva a una pérdida del área superficial y, por consiguiente, disminución de la efectividad catalítica [111]. El grado en el que las partículas metálicas se dispersan en la superficie del soporte depende de factores como la carga del metal, la naturaleza del soporte y la fuerza de la interacción entre el soporte y las partículas metálicas. También, la actividad y la selectividad están influenciadas por las propiedades químicas y estructurales del catalizador, así como de sus interacciones con el soporte.

Los métodos de preparación de los catalizadores soportados más comunes son la impregnación, el intercambio iónico, la adsorción y la deposición-precipitación. La impregnación es el proceso en el cual se pone en contacto la solución que contiene el precursor de la fase activa con el soporte sólido, el cual, en una etapa posterior, se seca para eliminar el disolvente embebido. Existen dos métodos de contacto de los cuales dependen del volumen de la solución: impregnación húmeda y la impregnación de humedad incipiente.

- Impregnación húmeda: se utiliza un exceso de solución del precursor. Después de un cierto tiempo, el sólido se separa y el exceso de disolvente se elimina por secado.
- Impregnación de humedad incipiente: el volumen de la solución de concentración es igual a la menor que el volumen de poro del soporte. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución.

Para ambos métodos la variable de funcionamiento es la temperatura, que influye tanto en la solubilidad del precursor y la viscosidad de la solución y como consecuencia, el tiempo de humectación. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado, creando así sitios activos en el catalizador [111].

El sitio activo es el lugar donde ocurre la reacción catalítica. Puede visualizarse en catálisis heterogénea como átomos no saturados que existen en los sólidos, como son las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en los nanocristales de fase activa. En la Figura 12 se ejemplifican los sitios activos en un mecanismo de reacción. Donde se puede observar como los reactivos son atraídos hacia los sitios activos en la superficie del catalizador (Fig. 12a), una vez en la superficie, se difunden y reaccionan, después se rompen y forman nuevos enlaces y los productos de la reacción son liberados (Fig. 12b y c) de la superficie del catalizador dejando disponibles los sitios activos (Fig. 12d).

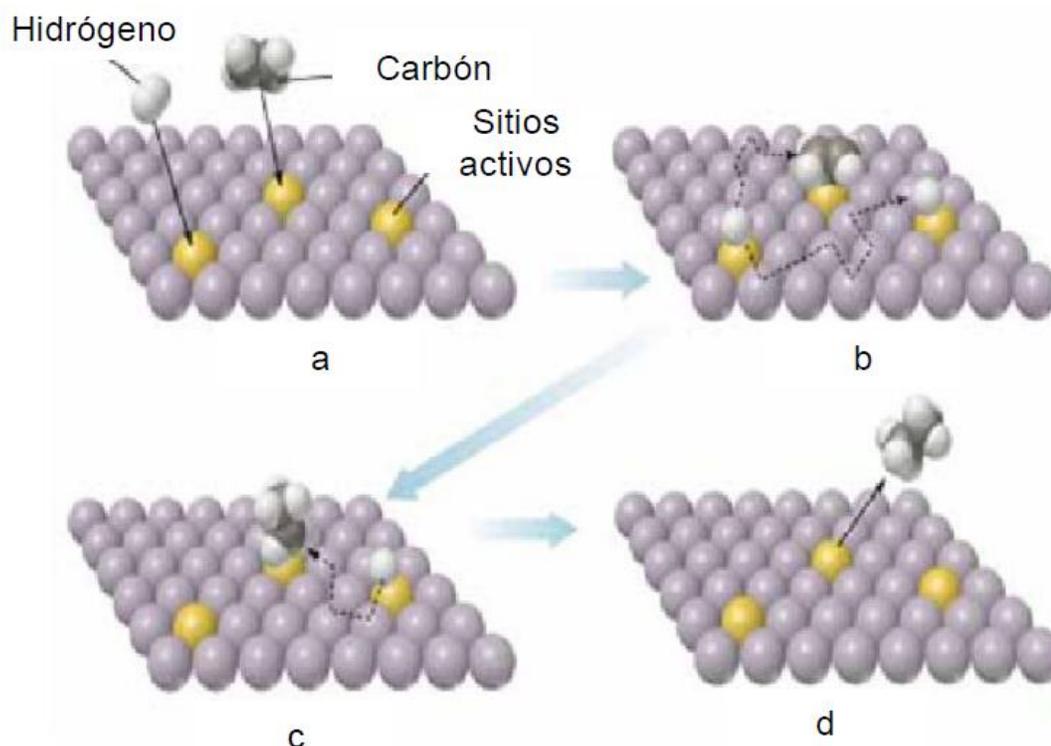


Figura 12. Mecanismo donde se indican los sitios activos

2.6. Reactor de placas paralelas

Los reactores de placas paralelas han sido utilizados ampliamente como reactores electroquímicos, específicamente los filtro prensa, para procesos tales

como la electro-síntesis de materiales [113,114]. Los reactores de placas paralelas han sido también utilizados como reactores solares para la purificación del aire [115]. Entre las principales características de este tipo de reactor son:

- Amplio rango de materiales disponibles para la fabricación de las placas, así como la gran variedad de formas que se pueden dar a las placas para aumentar el área superficial.
- La posibilidad de escalamiento que tienen estos tipos de reactores en cuanto a tamaño e incrementos de las placas paralelas se refiere.
- La posibilidad para mejorar el desempeño del reactor mediante el uso de promotores de turbulencia.
- El creciente incremento en la aplicación de estos reactores a nivel planta piloto y a escala completa.
- Facilidad de construcción.
- Posibilidad del recubrimiento de las placas.
- Versatilidad en el uso de reacciones en una o varias fases [116].

Estas ventajas podrían ser aprovechadas en diferentes tipos de reacciones catalíticas ya que, si se aprovecha el hecho de que las paredes pueden ser fácilmente intercambiables y además pueden ser recubiertas por un catalizador o superficie de reacción, podrían tener ventajas sobre reactores de tipo lecho empacado. Ya que al estar dispuesto el catalizador sólo en las superficies de las paredes, se evitaría el principal problema que tienen los reactores de lecho empacado (PBR, por sus siglas en inglés), que es la caída de presión, lo cual podría resultar beneficioso en cuanto a costos energéticos, al reducirse el uso de bombas. Así, las ventajas de un reactor de placas paralelas, y las ventajas energéticas y ambientales que aporta la oxidación catalítica de alcoholes en presencia de oxígeno [117,118], utilizadas en conjunto, podrían ser aplicadas eficientemente como parte de la química verde. Es por ello por lo que en el presente trabajo se llevó a cabo oxidación catalítica de la mezcla metanol-

etanol a temperatura ambiente en un reactor de placas paralelas utilizando agua como solvente.

2.7. Hipótesis

- FASE I: Se pueden obtener catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y fotocatalizadores de TiO_2 que sean activos hacia la oxidación de metanol en ácido fórmico para su determinación mediante electroforesis capilar.
- FASE II: Se puede oxidar competitivamente el metanol en una mezcla sintética metanol-etanol empleando catalizadores monometálicos de Pt y Pd soportados en alúmina, zeolitas y SBA-15.

2.8. Objetivos de la Investigación

2.8.1. Objetivo General

Diseñar catalizadores que sean competitivos hacia la oxidación de metanol a partir de una mezcla sintética metanol-etanol y su aplicación en un reactor continuo.

2.8.2. Objetivos Específicos

FASE I:

- Obtener catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 que sean activos hacia la oxidación de metanol a partir de una mezcla sintética metanol-etanol.
- Caracterizar dichos catalizadores por las técnicas DRX, FT-IR, TPR, SEM, DSC, DTA/TGA, fisisorción de nitrógeno y absorción atómica.
- Desarrollar un método catalítico y fotocatalítico para la determinación de metanol en bebidas alcohólicas por electroforesis capilar.

FASE II:

- Obtener catalizadores de Pt y Pd que sean competitivos hacia la oxidación de metanol a partir de una mezcla sintética metanol-etanol.
- Caracterizar dichos catalizadores por las técnicas DRX, FT-IR, TPR, SEM, DSC, DTA/TGA, fisisorción de nitrógeno y absorción atómica.
- Diseñar un sistema de reacción en continuo para llevar a cabo la oxidación de metanol en una mezcla sintética de alcoholes.
- Evaluar la cinética de reacción para los catalizadores que presenten mejor desempeño.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA



Methanol
Methylalkohol
 $\text{CH}_3\text{-OH}$
R: 11-23/24/25-
39/23/24/25
S: 7-16-36/37-45
Giftklasse: 3

INFORM YOURSELF.

WARN OTHERS.

SAVE LIVES.

3. Metodología

Como se mencionó anteriormente, el presente proyecto consta de 2 fases de investigación para el alcance del objetivo general, de la cual se describen a continuación los métodos empleados para el desarrollo de cada una.

3.1. FASE I: Determinación de metanol por electroforesis capilar

Como se observa en la Figura 13, la Fase I de este trabajo de investigación desarrolló un método para la determinación de metanol en la mezcla acuosa metanol-etanol, mediante la oxidación catalítica y fotocatalítica con alta selectividad hacia la formación ácido fórmico, por electroforesis capilar. Para ello se sintetizó el catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con soporte comercial, mientras que el fotocatalizador de TiO_2 fue netamente comercial. Luego se procedió a hacer el análisis comparativo de ambas técnicas catalíticas para la oxidación de metanol.

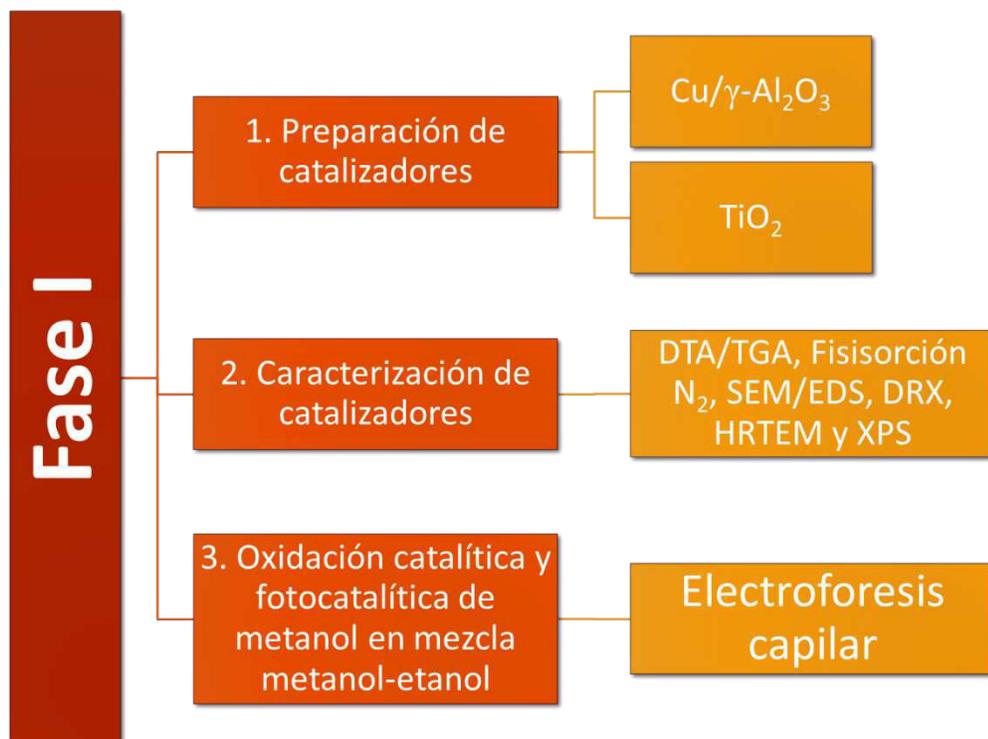


Figura 13. Metodología de la Fase I de la Investigación

3.1.1. Materiales y reactivos

Se mencionan a continuación los materiales y reactivos empleados en el desarrollo de la Fase I de este proyecto: Cloruro de cobre (II) dihidratado (reactivo ACS, $\geq 99.0\%$), solución de hidroperóxido de terbutilo (*t*-BuOOH, 5.0–6.0 M en decano), nanopolvo de óxido de titanio (IV) (21 nm, $\geq 99.5\%$), metanol (anhidro, 99.8%), etanol (absoluto, $\geq 99.8\%$), ácido fórmico (grado de reactivo, $\geq 95\%$), ácido acético (reactivo ACS, $\geq 99.7\%$), isopropanol (70% en H₂O), ácido benzoico (reactivo ACS, $\geq 99.5\%$), L-Histidina (ReagentPlus®, $\geq 99\%$) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, $\geq 99\%$) fueron comprados de Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron. Se compró alúmina comercial de SBA–CATALOX 200 y fue utilizada tal como se recibió. Todos los químicos fueron reactivos de grado analítico y se utilizaron tal como se recibieron. Las soluciones acuosas fueron preparadas con agua de 18 M Ω cm (NANOpure Diamond, Barnstead) y se filtraron utilizando un filtro de fibra hueca (0.2 μ m, Barnstead). El catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃ sintetizado para este trabajo se secó a presión atmosférica a 110 °C durante 24 h y se almacenó en una cámara inerte antes de la caracterización. Con anterioridad a los experimentos de reacción, los catalizadores se almacenaron en un desecador para evitar la adsorción de la humedad atmosférica.

3.1.2. Preparación del catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃

El catalizador se preparó usando el procedimiento previamente descrito por Baiker *et al.* [119] como se muestra en la Figura 14. Se preparó una solución de 10 mL de cloruro de cobre dihidratado (CuCl₂·2H₂O) 0.02 M y se añadió 1 g de alúmina comercial a la solución preparada, con el fin de obtener 1% en peso de cobre metálico sobre alúmina. A continuación, la solución se agitó durante 24 h. El sólido obtenido se filtró, se recogió y se secó a 110 °C durante 12 h. El catalizador se calcinó en aire estático de 25–200 °C durante 30 min y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h, luego se aumentó a 300 °C durante 30 min, se mantuvo 1 h, se elevó a 500 °C durante 30 min y se mantuvo esta temperatura

durante 4 h. Después, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, el catalizador se redujo a 400 °C bajo atmósfera dinámica de hidrógeno (5% en volumen, balance nitrógeno) durante 2 h. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min y el flujo de hidrógeno puro fue de 50 mL/min.

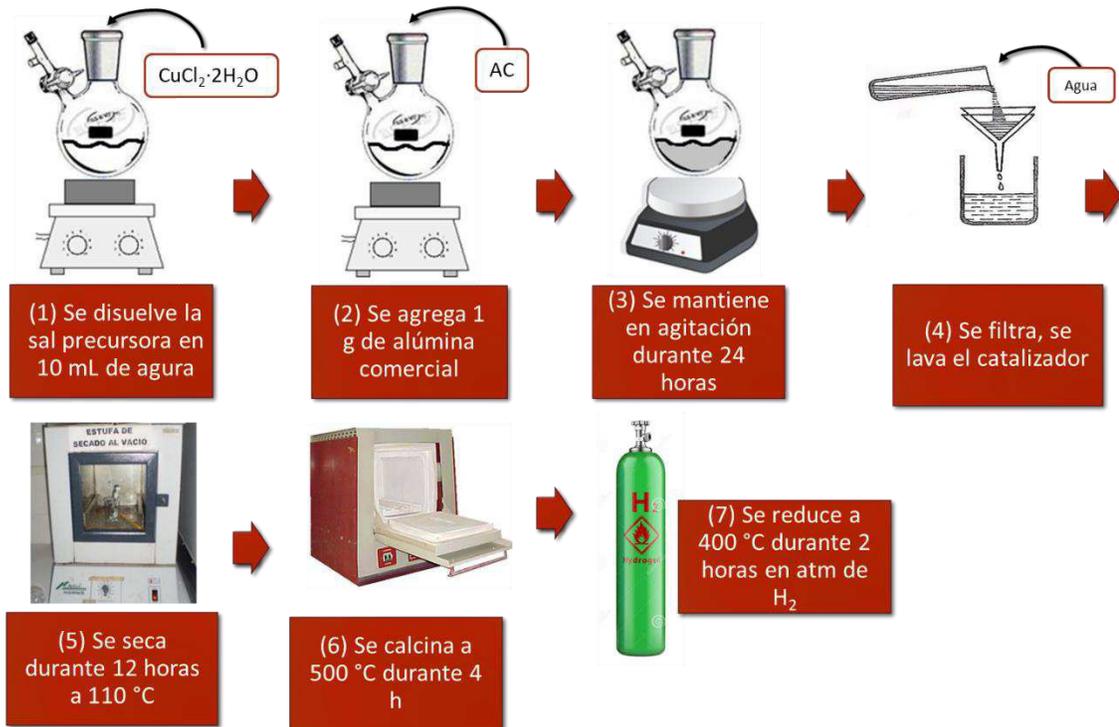


Figura 14. Procedimiento de síntesis del catalizador de Cu/γ-Al₂O₃

3.1.3. Preparación de CuO puro

Se prepararon muestras de dióxido de cobre puro para análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) mediante calcinación de CuCl₂·2H₂O a 600 °C utilizando una rampa de 10 °C/min en una atmósfera estática de aire [120,121].

3.1.4. Caracterización de los catalizadores

a. Absorción atómica

La cantidad de Cu se cuantificó por absorción atómica (AA) utilizando un espectrómetro QUANTAX EDX (Bruker, Billerica, MA, EE.UU.) y los datos se analizaron utilizando el software Spirit 1.9; así como el espectrómetro AAScan1 Thermo Jarrell Ash AA (Franklin, MA, EE.UU.) utilizando un cátodo hueco como fuente de luz (lámpara: 62928162928-02), corriente de la lámpara: Smith Hiefje fondo de funcionamiento 3 mA (coincidencia de señal con la intensidad de fondo), longitud de onda: 237.3 nm, paso de banda: 0.3 nm, cabeza quemada: recorrido largo. Llama de aire-acetileno, oxidante, combustible magro, azul. La sensibilidad de 0.044 absorbancia = 1% de absorción de alrededor de 0.05 µg/mL para los parámetros instrumentales descritos. El estándar de 1.2 µg/mL de Cu dio una lectura de aproximadamente 0.1 A. Alcance lineal de Cu hasta una concentración de 5 µg/mL (cuando se usó solución acuosa en los parámetros instrumentales descritos anteriormente).

b. Microscopía electrónica de barrido

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) fue empleado para estudiar la microestructura y la morfología de las fases presentes en el catalizador Cu/ γ -Al₂O₃. El tamaño de los polvos analizados oscilaba entre 250 µm a 425 µm. La morfología en la superficie de las diferentes muestras fue estudiada por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM200, operado a un voltaje de aceleración de hasta 20 kV con una resolución de 5 µm. Los estudios de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer), fueron llevados a cabo en un equipo acoplado marca EDAX GENESIS XM4, colocadas sobre una cinta de carbono, con el fin de obtener la composición elemental de los catalizadores.

c. Análisis térmico

El comportamiento de la oxidación se determinó por análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA, por sus siglas en

inglés) utilizando un instrumento TA (modelo SDT 2960, serie 2960-172). Las condiciones del análisis fueron desde la temperatura ambiente hasta 800 °C en una rampa de 10 °C/min y en una atmósfera de aire extra seco con un flujo constante de 50 mL/min. Además, para determinar las temperaturas de reducción se llevó a cabo un DTA con atmósfera de H₂. Las condiciones de la rampa fueron 283 K/min a 873 K con un flujo de H₂ (mezcla 30% en nitrógeno) de 50 mL/min.

d. Fisisorción de N₂

Las isotermas de adsorción de N₂ de los catalizadores se registraron en un BEL SORP mini II (BEL JAPAN INC., Toyonaka-shi, Osaka 561-0807 JAPAN), trazando puntos de presión relativa de 0.05-0.99 y 0.99-0.030 para adsorción y desorción, respectivamente. La muestra de Cu/ γ -Al₂O₃ se desgasificó a 150 °C durante 1 h, y a 200 °C durante 24 h para TiO₂. Las mediciones se realizaron utilizando el grado N₂ de ultra alta pureza (UHP) como gas adsorbente y N₂ líquido a -196 °C como medio. Se utilizaron los métodos de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y Brunauer, Emmet y Teller (BET) para calcular el diámetro de los poros y el área superficial, respectivamente.

e. Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para determinar la fase cristalina del material sintetizado. Para esto se empleó un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. El equipo fue operado con una corriente de aceleración de 25 mA, un voltaje de aceleración de 35 kV, una fuente de radiación correspondiente al k- α del cobre de 1.5418 nm (longitud de onda). Las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron para ambos catalizadores: escala dos Teta (2θ), empezando en 5° y finalizando en 90°, tamaño de paso 0.020° y tiempo de paso de 4 s, temperatura 25 °C. El equipo está acoplado a una computadora de escritorio donde se grafican los espectros de la corrida en un difractograma a través de un software computacional llamado "Commander" y son analizados en un software

computacional llamado “EVA”. La identificación de los picos en los difractogramas se hizo utilizando fichas del JCDPS estandarizadas.

f. Espectrofotometría UV-Vis

Se caracterizó el fotocatalizador de TiO₂ por espectrofotometría UV-Vis en un espectrofotómetro UV-3600 marca Shimadzu (Thermo Scientific, Waltham, MA, EE.UU.) para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia de éste y posteriormente calcular el ancho de banda prohibido. El análisis fue llevado a cabo a temperatura ambiente y desde 300 a 600 nm de longitud de onda.

g. Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis de la superficie se realizó utilizando un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) K-Alpha de Thermo Scientific, con punto de rayos X de 400 nm, utilizando la pistola de inundación para compensar la carga. Las mediciones se realizaron después de los ataques de haz de iones con la pistola de ion de argón (2 keV durante 20 s con un espesor estimado de 20–40 nm. Los datos de XPS se procesaron utilizando un software peakfit™, se realizó un ajuste no lineal de curva por mínimos cuadrados utilizando la forma del pico Gaussiano/Lorentziano como funciones desconvolutivas. La sustracción de fondo se realizó utilizando una lineal de fondo como corrección.

h. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Para la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) el catalizador se mezcló con etanol, y luego se colocó en las rejillas de soporte (lacey carbon type-A 300 rejillas de malla de cobre) y se secó. También se empleó la espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) integrada en el equipo para estimar la concentración de metales en la superficie, se realizaron los análisis en diferentes

regiones de la muestra empleando el modo mapeo. Se utilizó un FEI Titan G2 30–800 (FEI, Hillsboro, EE.UU.) acoplado a un EDS marca INCAx-sight de OXFORD Instruments con detector de 50 mm³ para obtener las micrografías.

3.1.5. Modelo cinético

Hay diferentes modelos cinéticos que describen las reacciones químicas que suceden durante el proceso de preparación del catalizador [122,123]. El modelo, en este trabajo, consiste en cuatro reacciones en serie que representan la descomposición y oxidación de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: dos reacciones paralelas que describen la deshidratación de la alúmina y la deshidroxilación y dos reacciones en serie que representan la reducción de CuO . En este modelo, las reacciones ocurrieron de forma independiente y no se consideró interacción entre los productos de las reacciones. La solución del modelo matemático para una sola sal y una partícula de catalizador durante la calcinación se obtuvo comparando los perfiles de concentración y temperatura del modelo y los datos experimentales (TG), y posteriormente ajustando el modelo para estimar los parámetros cinéticos óptimos. Las ecuaciones diferenciales se resolvieron mediante un método analítico utilizando WolframAlpha®. Además, la función de optimización `fminsearch` se incluyó en MATLAB® para ajustar los datos experimentales al modelo y determinar los parámetros cinéticos. El método de optimización requirió la definición de una función objetivo para minimizar la diferencia entre los datos de masa obtenidos de los experimentos TG y los datos de masa simulada del modelo. La función objetivo (f.o.) se definió como sigue:

$$f.o. = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{exp.mas.}_i - \text{sim.mas.}_i)^2}{n} \quad (6)$$

3.1.6. Oxidación catalítica de alcoholes

Alcoholes individuales: Se prepararon diferentes soluciones acuosas de metanol y etanol de la siguiente manera: Para metanol (0.25, 0.5, 0.75, 1 y 1.5% en volumen) y para etanol (25, 37.5, 50, 62.5 y 75% en volumen). Como se muestra en la Figura 15, se añadieron 100 μ L de cada solución alcohólica a un matraz de vidrio de 2 mL y 300 μ L de hidropéroxido de terbutilo en decano 5 M y 25 mg de catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃. Cada solución en el matraz de vidrio se agitó durante diferentes tiempos (15, 30, 60, 90 y 120 min) a temperatura ambiente. Después de la reacción, el líquido se centrifugó entonces a 1500 rpm durante 5 min. Finalmente, se tomaron 200 μ L para su análisis por electroforesis capilar.

Mezcla de alcoholes: Se prepararon diferentes soluciones de mezcla metanol-etanol como sigue en % vol.: 1: 100 (M1), 1:75 (M2), 1: 66.7 (M3), 1: 62.5 (M4) y 1:50 (M5) según los límites permitidos en bebidas alcohólicas por ley en Estados Unidos de América [123]. Las condiciones y métodos de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que se hizo con los alcoholes individuales.

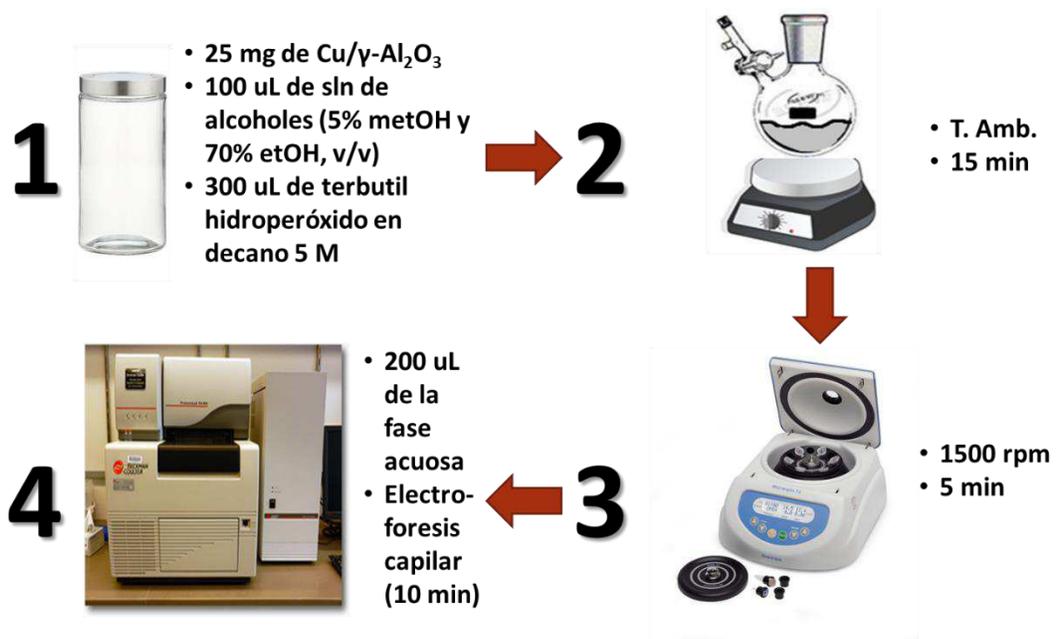


Figura 15. Procedimiento de la oxidación catalítica de alcoholes

3.1.7. Oxidación fotocatalítica de alcoholes

Alcoholes individuales: Se prepararon las mismas soluciones acuosas de metanol y etanol por separado como se describió anteriormente. Como se muestra en la Figura 16, en un matraz de vidrio de 2 mL se añadieron 100 μL de cada solución de alcohol preparada, 300 μL de hidroperóxido de terbutilo en decano 5M y 25 mg de TiO_2 . Cada solución se colocó bajo una lámpara UV de longitud de onda de 365 nm bajo agitación durante diferentes tiempos (15, 30, 60, 90 y 120 min) a temperatura ambiente. Después de la reacción, el líquido se centrifugó entonces a 1500 rpm durante 5 min. Finalmente, se tomaron 200 μL para su análisis por electroforesis capilar. Mezcla de alcoholes: Se prepararon las mismas soluciones de mezcla metanol-etanol como se ha descrito anteriormente y se llevaron a cabo las condiciones y métodos de reacción del mismo modo que se hizo con los alcoholes individuales. El rendimiento para formar ácido fórmico y acético se calculó como los moles de producto obtenido por mol de producto teóricamente esperado (por relación estequiométrica) multiplicado por 100 [29,124,125].

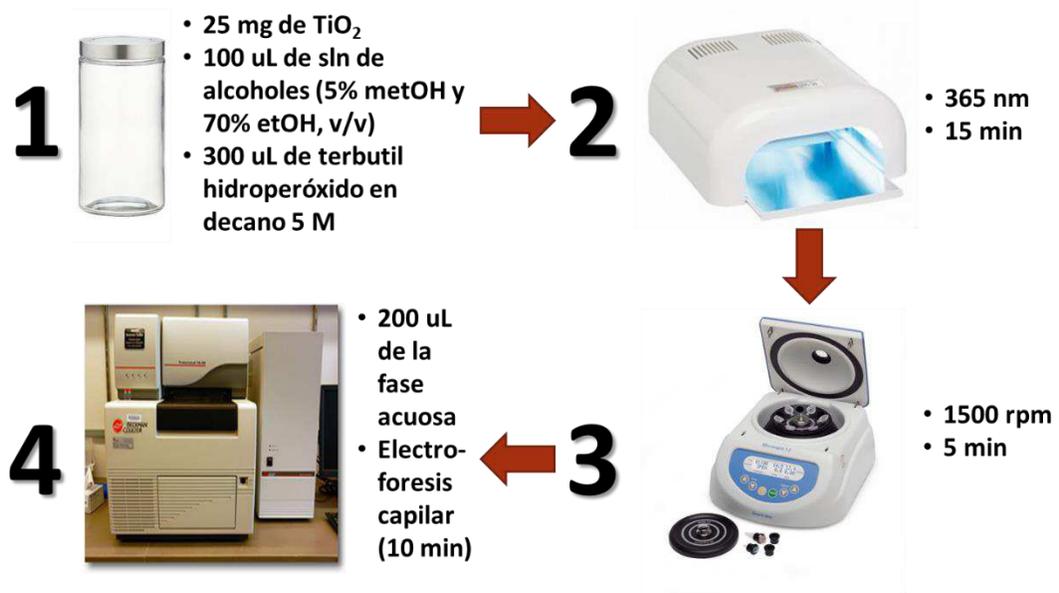


Figura 16. Procedimiento de la oxidación fotocatalítica de alcoholes

3.1.8. Electroforesis capilar

Los estándares preparados y los productos de reacción se analizaron mediante un sistema de electroforesis capilar [125] para determinar los ácidos orgánicos en los capilares recubiertos, como se muestra el procedimiento en la Figura 17, en un MDQ (Fullerton, CA) de Beckman-Coulter P/ACE y 50 mm de ID · 375 µm de OD · 57 cm de largo, Polymicro Phoenix, AZ), con un ánodo y un cátodo situados en los extremos de entrada y salida del capilar, respectivamente. El logro de los datos se realizó utilizando el software Karat 32 (Beckman Coulter, Fullerton, CA) en un ordenador IBM. Las muestras se introdujeron en el capilar mediante una inyección a presión de 5 s, 0.5 psi (tapón de muestra de 6.5 µL), y después se separaron mediante MEKC con un potencial aplicado de 20 kV y una temperatura controlada de 25 °C. La detección UV directa se realizó con una longitud de onda de 214 nm, a través del capilar en una ventana situada a 50 cm de la entrada. La longitud de onda seleccionada permite la detección directa de los ácidos orgánicos y otros posibles contaminantes. La solución tampón se preparó como sigue: Se preparó una solución de ácido benzoico 26.8 mM disuelta en exceso de alcohol isopropílico y agua en un matraz aforado de 50 mL. Del mismo modo, se preparó una solución de L-histidina 26.8 mM disuelta en exceso de alcohol isopropílico y agua en un matraz aforado de 50 mL. Se coloca en ultrasonido para su disolución total. Finalmente, se preparó una tercera solución de CTAB 30 mM en un matraz volumétrico de 10 mL diluido con una pequeña cantidad de alcohol isopropílico y agua. Se preparó un tampón diluyendo el exceso de alcohol isopropílico y agua en un matraz aforado de 25 ml con las soluciones anteriores como sigue: 7 mL de ácido benzoico, 14 mL de L-histidina y 0.25 mL de CTAB para obtenerlos en las concentraciones 7.5, 15 y 0.3 mM, respectivamente. Cada disolución tampón se preparó diariamente y se desgasificó por zonificación durante 10 min antes de su uso. El capilar se acondicionó diariamente enjuagándolo secuencialmente con NaOH 0.1 M (5 min/20 psi), agua desionizada (5 min/20 psi), metanol (5 min/10 psi), agua desionizada (5 min/20 psi) y solución tampón (10 min/10 psi). Entre los análisis

consecutivos, el capilar se enjuagó con solución tampón durante 5 min a 20 psi. Al final de cada día, el capilar se enjuagó secuencialmente con hidróxido de sodio 0.1 M (2 min/20 psi), agua desionizada (10 min/20 psi), metanol (2 min/20 psi), agua desionizada (5 min/20 psi) y finalmente se secó al aire (10 min/20 psi). El capilar siempre se almacenaba en seco. Aunque este procedimiento aumentó la reproducibilidad del día a día y capilar a capilar, se observaron ligeros cambios en los tiempos de retención y se consideraron normales. Por la misma razón, cada serie de experimentos se realizó el mismo día y con el mismo capilar.



Figura 17. Procedimiento general en la determinación de metanol y etanol por electroforesis capilar

3.1.9. Cromatografía de gases

La determinación de los productos y subproductos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC, modelo HP5890 Serie II) equipada con un inyector dividido, un detector de ionización de llama (FID) y una columna MEGAWAX®, 30 m · 0.25 mm ID · 0.25 μm (RESTEK). Las condiciones en las que se llevó a cabo la determinación de productos y subproductos fueron las mismas que se informaron anteriormente [30,63,125]. Para la determinación del metanol, etanol, formaldehído, acetaldehído, ácido fórmico y acético, las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes: la temperatura del inyector era 473 K, y el

detector 533 K. El inicio de la temperatura del horno fue de 308 K durante 5 min, con tres rampas de calentamiento: la primera rampa fue a 363 K a 283 K/min durante 1 min, la segunda fue de 413 K a 293 K/min durante 5 min, y el tercero fue de 453 K a 293 K/min durante 2 min. Se obtuvo carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) mediante la inyección de muestras nuevas en un analizador Shimadzu VCSN TOC. La conversión de metanol y etanol se calculó como moles reaccionados por moles alimentados. Se calculó la selectividad de productos y subproductos como moles producidos por mol de metanol o etanol reaccionados según el caso [45,126].

3.2. FASE II: Oxidación de mezclas metanol-etanol sobre catalizadores de Pd y Pt

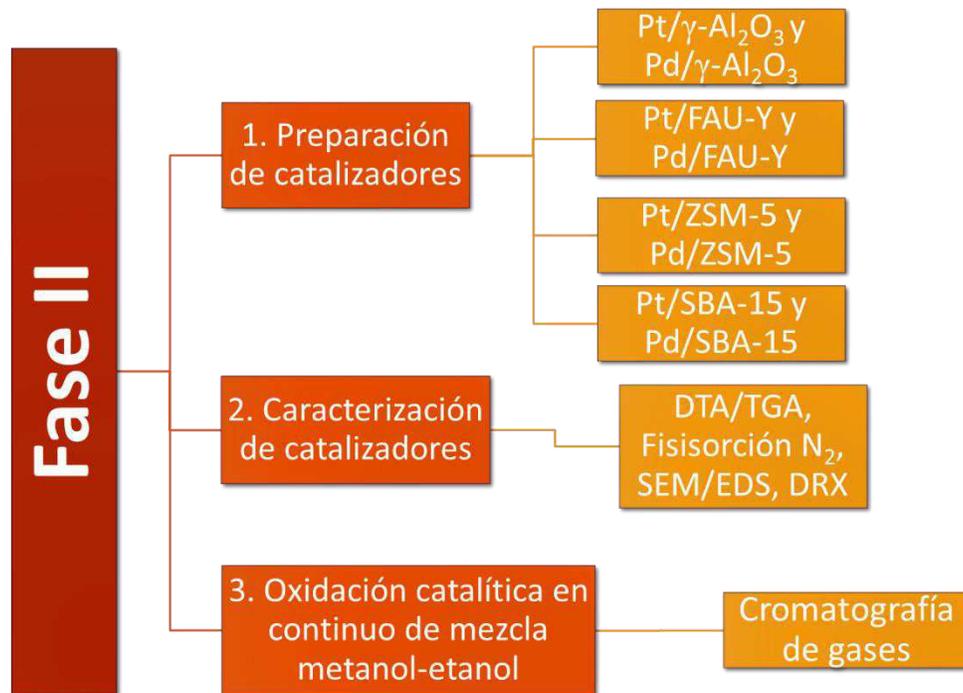


Figura 18. Metodología de la Fase II de la Investigación

La Fase II del presente trabajo de investigación conlleva la preparación de varios catalizadores monometálicos de Pd y Pt en diferentes soportes como se puede observar en la Figura 18. Luego de ello, los catalizadores fueron probados

en la reacción de oxidación de la mezcla de alcoholes con peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular por separados como oxidantes en un sistema de reactor por lotes para seleccionar el que tuviera mejores propiedades catalíticas y estimar la cinética de reacción en un reactor continuo de placas paralelas.

3.2.1. Materiales y reactivos

Se mencionan a continuación los materiales y reactivos empleados en el desarrollo de la Fase II de este proyecto: Pluronic® P-123, ortosilicato de tetraetilo (TEOS por sus siglas en inglés, grado de reactivo, 98%), hidróxido de sodio (NaOH, gránulos, reactivo de ACS, $\geq 97.0\%$), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$, grado de reactivo), sílice coloidal LUDOX® HS-40 (SiO_2 , 40% en peso de suspensión en H_2O), ácido cloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reactivo ACS, $\geq 37.5\%$ base de Pt), nitrato de paladio (II) dihidratado ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\sim 40\%$ base de Pd), solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30% en peso en H_2O , reactivo ACS), metanol (CH_3OH , MetOH, reactivo ACS, $\geq 99.8\%$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, EtOH, absoluto, reactivo ACS, $\geq 99.8\%$), solución de formaldehído (HCHO, reactivo de ACS, 37% en peso en H_2O), acetaldehído (CH_3CHO , reactivo de ACS, $\geq 99.5\%$), ácido fórmico (HCOOH , grado de reactivo, $\geq 95\%$), ácido acético (CH_3COOH , reactivo de ACS, $\geq 99.7\%$) fueron comprados en Sigma-Aldrich. El ácido clorhídrico (HCl, 37%) se adquirió en JB Baker. La alúmina comercial se adquirió de CATALOX® SBa-200. La ZSM-5 comercial (CBV2314) se adquirió de Zeolyst®. El agua desionizada fue comprada de CTR, México. Todos los productos químicos fueron reactivos analíticos de grado y se utilizaron como se recibieron. Los catalizadores sintetizados para este trabajo se secaron a presión atmosférica a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y se almacenaron en un desecador antes de la caracterización. De igual forma, antes de los experimentos de reacción, los catalizadores se almacenaban en un desecador para evitar la adsorción de la humedad atmosférica.

3.2.2. Síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15

La sílice mesoporosa hexagonal SBA-15 se sintetizó mediante tratamiento hidrotérmico como se muestra en la Figura 19 y de acuerdo con un procedimiento previamente reportado [79]. Se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en HCl 2 M (118 ml) agitando durante 1 h a temperatura ambiente y luego se calentó la mezcla a 40 °C en un baño de etilenglicol/agua (1:1 en volumen). Luego, se agregaron 8 g de ortosilicato de tetraetilo (también disuelto en HCl 2 M) y se agitó a 40 °C durante 24 h. La síntesis hidrotérmica de las nanopartículas se realizó colocando la mezcla a 115 °C durante 72 h. El sólido blanco obtenido se filtró y se lavó con agua desionizada, se secó a 120 °C durante la noche y se calcinó a 550 °C durante 6 h (rampa de 1 °C/min).

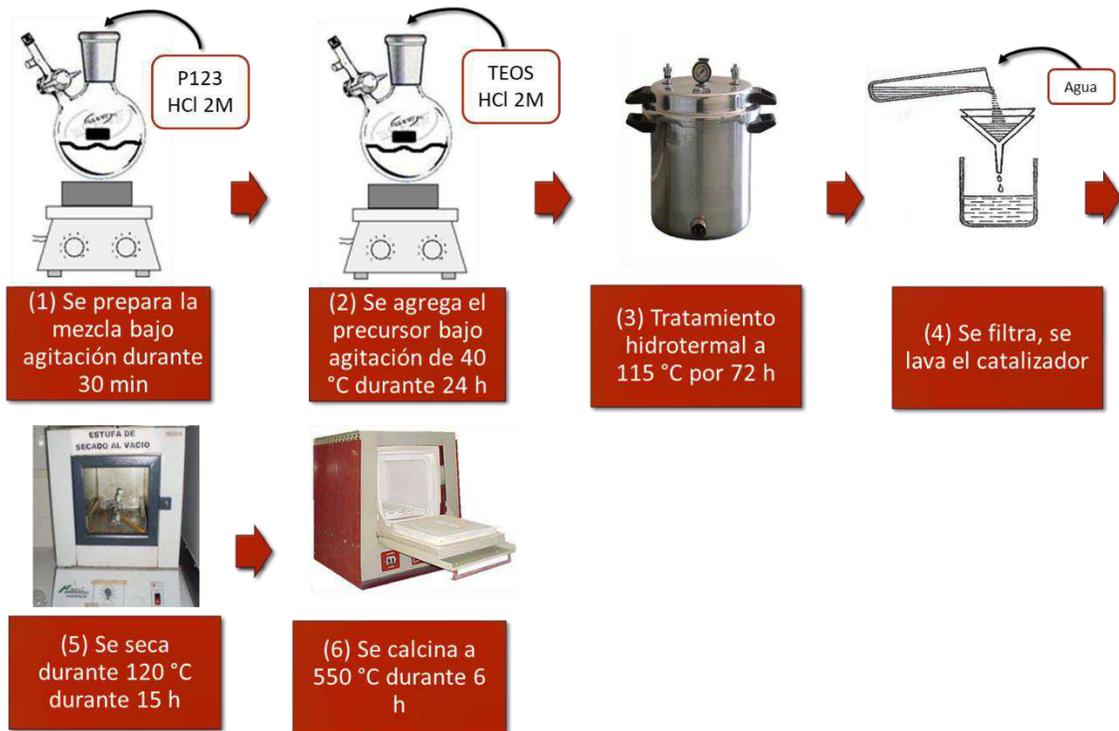


Figura 19. Procedimiento de la síntesis de SBA-15

3.2.3. Síntesis de la zeolita faujasita-Y (FAU-Y)

La zeolita FAU-Y se sintetizó mediante tratamiento hidrotérmico como se muestra en la Figura 20 y de acuerdo con un procedimiento previamente reportado [66,67]. Se mezclaron dos soluciones: (1) $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ como precursor de óxido de aluminio, se disolvió en una solución de NaOH y agua desionizada. (2) Sílice coloidal como precursor de óxido de silicio, fue adicionado a la solución (1). El gel resultante fue puesto en un agitador magnético durante 24 h y 600 rpm. Finalmente se obtuvo una solución lechosa (“Milky solution”) con composición $5\text{Na}_2\text{O} : \text{X} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : 4.4\text{SiO}_2 : 85\text{H}_2\text{O}$, ésta fue puesta en recipientes de teflón en el horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas para la cristalización. El producto resultante fue centrifugado, lavado con agua desionizada y secado en el horno a $65\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Por último, el xerogel obtenido fue calcinado hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. La síntesis se realizó con una relación molar Si/Al de 4 en el gel de síntesis. Los soportes de alúmina y ZSM-5 fueron comerciales.

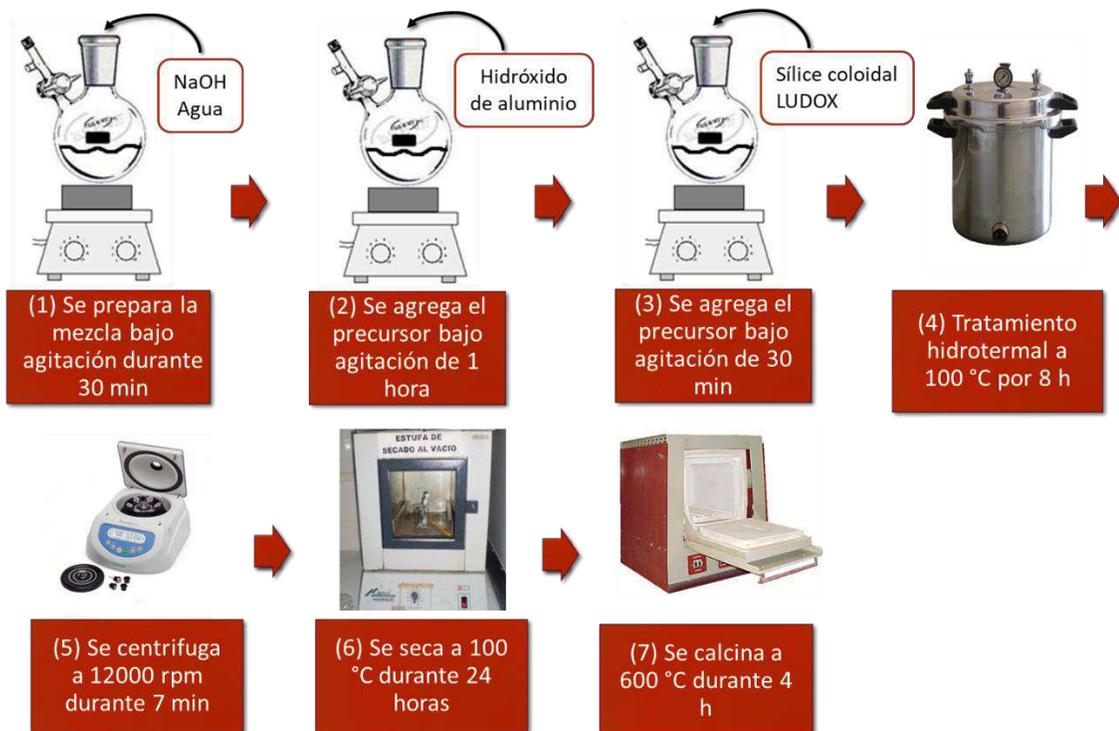


Figura 20. Procedimiento de la síntesis de la zeolita faujasita-Y

3.2.4. Síntesis de los catalizadores

La síntesis de los catalizadores monometálicos de Pd y Pt se realizó por el clásico método de impregnación húmeda [26,79,127] como se puede observar en la Figura 21. Se calculó la cantidad de sal precursora necesaria para obtener una carga metálica de 1% en peso para 1 g de catalizador preparado. Dicha cantidad se añadió en 10 mL de agua desionizada. A la solución de la sal precursora se le añadió ~ 1 g del soporte. La mezcla del soporte y la sal precursora se mantuvo en agitación durante 24 h. Luego, se filtró y se lavó el polvo obtenido para después secarlo a 120 °C por 12 h. Finalmente se calcinó a 500 °C durante 4 h y se redujo a la misma temperatura durante 2 h en atmósfera dinámica de hidrógeno (5% en volumen, balance nitrógeno). En total se obtuvieron 8 catalizadores monometálicos, cuatro de Pd en los cuatro soportes ya mencionados y cuatro de Pt en los mismos soportes. La sal precursora para el Pd fue el $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y para el Pt fue el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

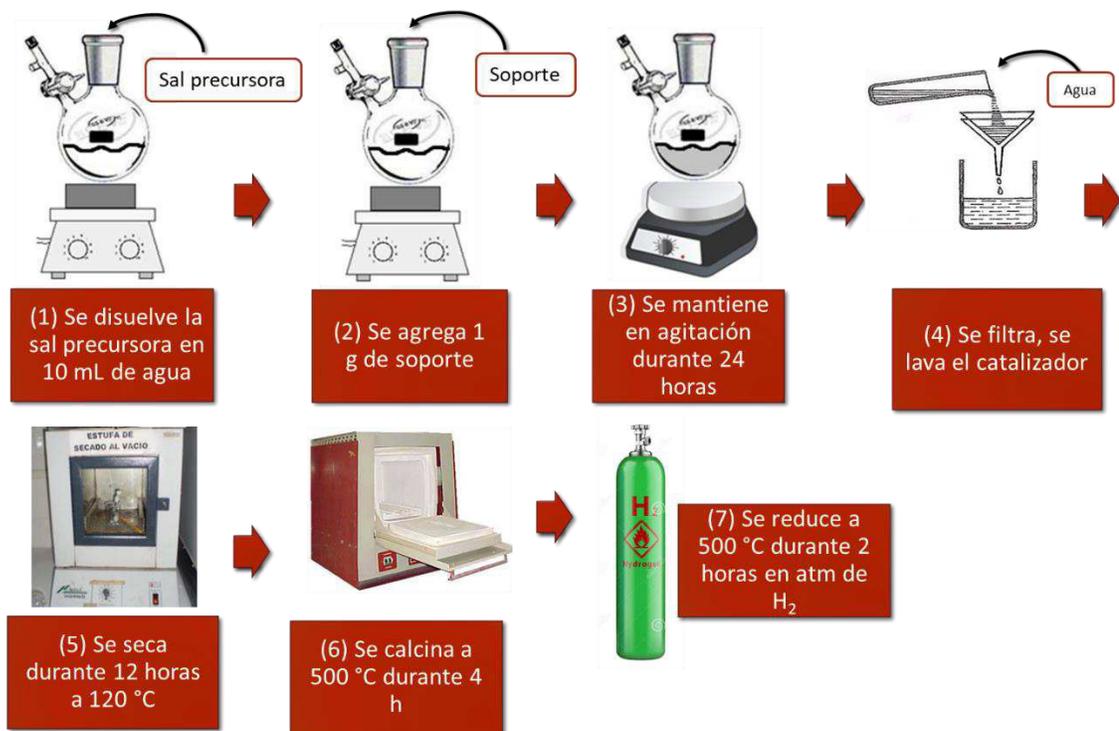


Figura 21. Procedimiento de la síntesis de los catalizadores monometálicos

3.2.5. Caracterización de los soportes

a. Difracción de rayos X

La metodología del análisis y el equipo utilizado fueron los mismos que se describen en la sección 3.1.4.e a excepción de las condiciones a las que se corrieron las muestras de los soportes. A 25 °C y en la escala dos Teta (2θ), para la alúmina se realizó el análisis de 5° a 90°, con tamaño de paso 0.020° y tiempo de paso de 4 s. Para la SBA-15 se realizó el análisis a ángulo bajo de 0.5° a 5°, tamaño de paso de 0.010° y tiempo de paso de 0.5 s. Para la FAU-Y y la ZSM-5 se realizó el análisis de 5° a 50°, tamaño de paso de 0.020° y tiempo de paso de 1 s.

b. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los soportes sintetizados (SBA-15 y FAU-Y) fueron examinados mediante TGA utilizando un instrumento TA (modelo SDT 2960, serie 2960-172). Las condiciones del análisis fueron desde la temperatura ambiente hasta 800 °C mediante una rampa de 10 °C/min en atmósfera dinámica de aire extra seco con un flujo constante de 50 mL/min.

c. Fisisorción de N₂

La metodología del análisis, el equipo y los cálculos realizados fueron los mismos que se describen en la sección 3.1.4.d a excepción de las temperaturas y los tiempos de desgasificación que se muestran a continuación. La alúmina se desgasificó a 150 °C durante 12 h [80], la SBA-15 a 200 °C durante 24 h [79], la FAU-Y a 100 °C durante 24 h [67] y la ZSM-5 a 150 °C durante 12 h [128].

3.2.6. Caracterización de los catalizadores

a. Microscopía electrónica de barrido

El análisis por microscopía electrónica de barrido de los catalizadores, así como el equipo empleado fueron los mismos que se describen en la sección 3.1.4.b. Debido a que después de las pruebas de actividad de los catalizadores se conocieron los que mostraron mejor desempeño, este fue el único análisis que se le realizó a los 8 catalizadores, ya que en los siguientes análisis sólo se enfocan en los catalizadores que mostraron el mejor desempeño.

b. Absorción atómica

El contenido de Pd y Pt se encontró mediante espectroscopia de absorción atómica (AA) en el espectrómetro iCE 3000 Series AA (Thermo Scientific, EE. UU.) con el software SOLAAR. Para el análisis de Pd se utilizó una lámpara de cátodo hueco como fuente de luz (lámpara N°: 942339030461), corriente de la lámpara: fondo de operación 15 mA (coincidencia de la señal con la intensidad del fondo), longitud de onda: 244.8 nm, paso de banda: 0.3 nm, llama de aire-acetileno, oxidante, combustible magro. Para el análisis de Pt se usó una lámpara de cátodo hueco como fuente de luz (lámpara N°: 942339030781), corriente de la lámpara: fondo de operación 14 mA (coincidencia de la señal con la intensidad del fondo), longitud de onda: 265.9 nm, paso de banda: 0.3 nm, llama de aire-acetileno, oxidante, combustible magro. Las muestras de catalizador se solubilizaron calentando durante 1 h en una mezcla de HNO₃ y HCl (1:3 en vol.). La solución se filtró; la torta del filtro se enjuagó completamente con HNO₃, y la solución final se diluyó a concentraciones de Pd y Pt de ~ 0.1 mg/L.

c. Fisisorción de N₂

La metodología del análisis, el equipo y los cálculos realizados sobre los catalizadores de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y fueron los mismos que se describen en la sección 3.1.4.d, a excepción de las temperaturas y los tiempos de

desgasificación que fueron de 100 °C durante 24 h para ambos catalizadores [67].

d. Espectrofotometría de UV-Vis

Los análisis de espectrofotometría UV-VIS fueron realizados tanto al soporte FAU-Y como a los catalizadores monometálicos sintetizados (Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y) empleando el mismo método que en la sección 3.1.4.f. Fue posible identificar las bandas de absorbancia y los estados de oxidación relacionados a los metales reducidos. El análisis se realizó de igual forma a temperatura ambiente desde una longitud de onda de 200 hasta los 800 nm.

e. Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis de superficie XPS sobre los catalizadores de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y y el equipo empleado fueron los mismos que se describen en la sección 3.1.4.f.

f. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El análisis de HRTEM sobre los catalizadores de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y y el equipo empleado fueron los mismos que se describen en la sección 3.1.4.g.

g. Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier en modo reflectancia difusa (DRIFT)

El espectrofotómetro FT-IR (Brucker TENSOR II) equipado con un accesorio óptico de reflectancia difusa (Harrick Scientific products Inc.) se usó para registrar espectros DRIFTS *in-situ*. Antes de la medición, se calentó el catalizador a 200 °C durante 2 h al vacío. Luego, la introducción de las moléculas de metanol y etanol por separado se realizó saturando la superficie de la muestra a través de N₂ puro (pureza 99.99%), y luego se evacuó el sistema a

aproximadamente a 9.8×10^{-4} Pa. La adsorción de los alcoholes y O_2 se midió a $25^\circ C$ desde 10 a 60 min, haciendo pasar un flujo dinámico de O_2 de 50 mL/min.

3.2.7. Pruebas catalíticas de oxidación en un reactor por lotes

Las pruebas catalíticas en el reactor por lotes se llevaron a cabo probando dos oxidantes diferentes: el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 0.4 M y el oxígeno molecular (O_2) con un flujo de 200 mL/min burbujando en la solución del reactor para manejar aproximadamente la misma concentración de oxidantes en ambos casos como se puede observar en la Figura 22. En cada caso se prepararon soluciones equimolares de metanol y etanol 0.1 M en 20 mL de solución acuosa, se agregaron 100 mg de catalizador probando por separado cada uno de ellos y se mantuvo en agitación durante 1 h a $25^\circ C$. La concentración de reactivos y productos de reacción fueron determinados por cromatografía de gases siguiendo el método descrito en la sección 3.1.9 y la sección 3.2.9, así como los cálculos para la determinación de la conversión y selectividad. También se hicieron las pruebas de blancos, es decir, corridas en el reactor por lotes variando las especies participantes para estimar que la reacción alcanza la más alta conversión debido a la presencia del catalizador, el oxidante y los sustratos. Las pruebas fueron hechas como se indica: prueba blanco 1: alcohol + oxidante, prueba blanco 2: alcohol + catalizador, prueba blanco 3: alcohol + soporte y prueba blanco 4: alcohol + oxidante + soporte. Es importante mencionar que el cálculo para estimar la concentración aproximada de O_2 disuelto en agua fue hecho mediante la Ley de Henry y la constante de solubilidad de este, donde: a $15^\circ C$ es de $0.51 \text{ mol} \times \text{atm}^{-1} \times L^{-1}$, a $20^\circ C$ es de $0.40 \text{ mol} \times \text{atm}^{-1} \times L^{-1}$ y a $25^\circ C$ es de $0.32 \text{ mol} \times \text{atm}^{-1} \times L^{-1}$. Si se considera la presión atmosférica ($\cong 1 \text{ atm}$) entonces las concentraciones de O_2 disuelto en agua son aproximadamente igual a la de H_2O_2 en agua.

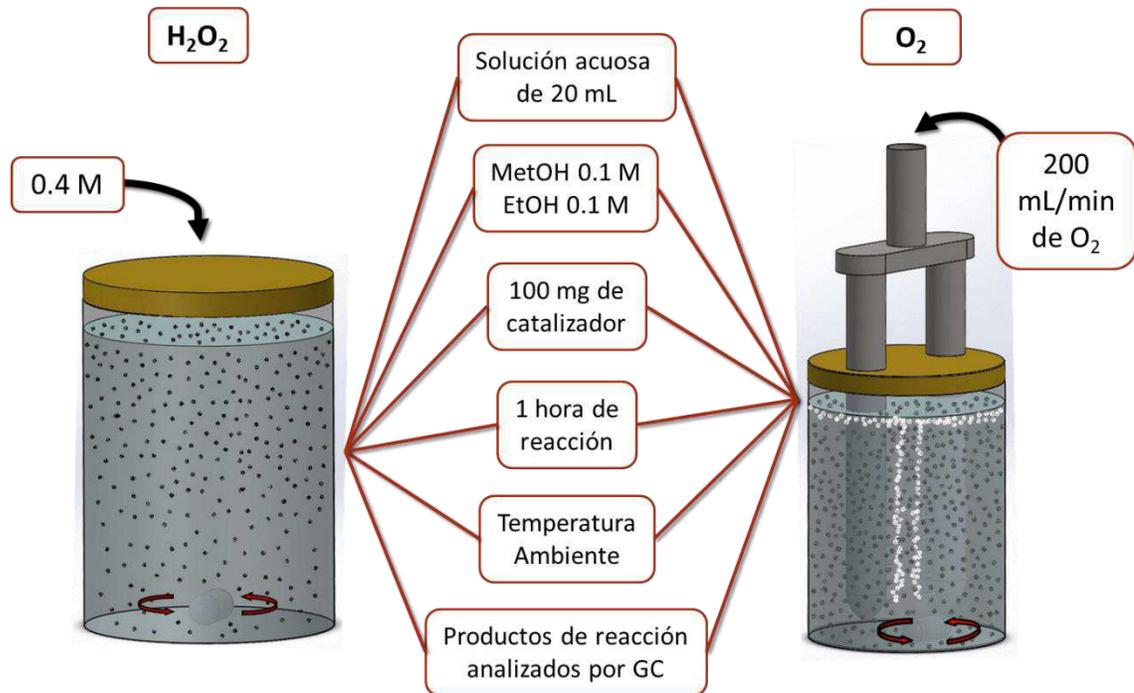


Figura 22. Pruebas catalíticas en un reactor por lotes

3.2.8. Evaluación de la cinética en el reactor por lotes

Una vez identificado el catalizador que mostró el mejor desempeño hacia la oxidación selectiva de metanol, fue sometido a un seguimiento a través del tiempo de reacción bajo las mismas condiciones de reacción. Se tomaron alícuotas del sistema de reacción cada 10 min hasta llegar a los 60 min y se determinaron las concentraciones de los alcoholes en cada tiempo mediante el método desarrollado en cromatografía de gases. La evaluación cinética se llevó a cabo a diferentes temperaturas de reacción (15, 20 y 25 °C). No se pudieron hacer pruebas a mayores temperaturas por la fragilidad con la que los alcoholes se volatilizan. Las pruebas se realizaron a 700 rpm y 1 h, utilizando 20 mL de solución acuosa, 0.1 M de metanol (0.41 %volumen), 0.1 M de etanol (0.58 %volumen) y 100 mg de catalizador. Se probaron algunos modelos cinéticos contrastados en la literatura científica, los cuales han representado adecuadamente procesos catalíticos heterogéneos. La descripción de los

modelos se muestra en la Tabla 2. Los modelos fueron ajustados con la herramienta de Non Linear Curve Fit del software Origin 8.0.

Tabla 2. Modelos cinéticos evaluados en el reactor por lotes

Modelo	Descripción	Ecuación
M1	Modelo cinético de primer orden que considera el peso de catalizador.	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt} = kC_A$
M2	Este es un modelo de pseudo primer orden que considera la adsorción reversible del reactivo y la reacción en la superficie [40].	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_A C_A}{1 + k_A}$
M3	Modelo cinético de segundo orden que considera el peso de catalizador.	$-r_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$

Donde $-r_A$ es la rapidez de consumo del reactivo A, que en este caso particular se refiere a los alcoholes metanol y etanol, C_A representa la concentración de estos, k es la constante cinética de reacción, V el volumen de reacción y W el peso de catalizador. Una vez establecido el modelo que mejor reproduce la transformación catalítica de los alcoholes, se aplicó a todas las temperaturas evaluadas y se determinaron las constantes cinéticas para el producto obtenido. Mediante la ecuación de Arrhenius linealizada (ecuación 42) se establecieron las energías de activación aparentes de la reacción.

3.2.9. Pruebas catalíticas de oxidación en un reactor continuo de placas paralelas

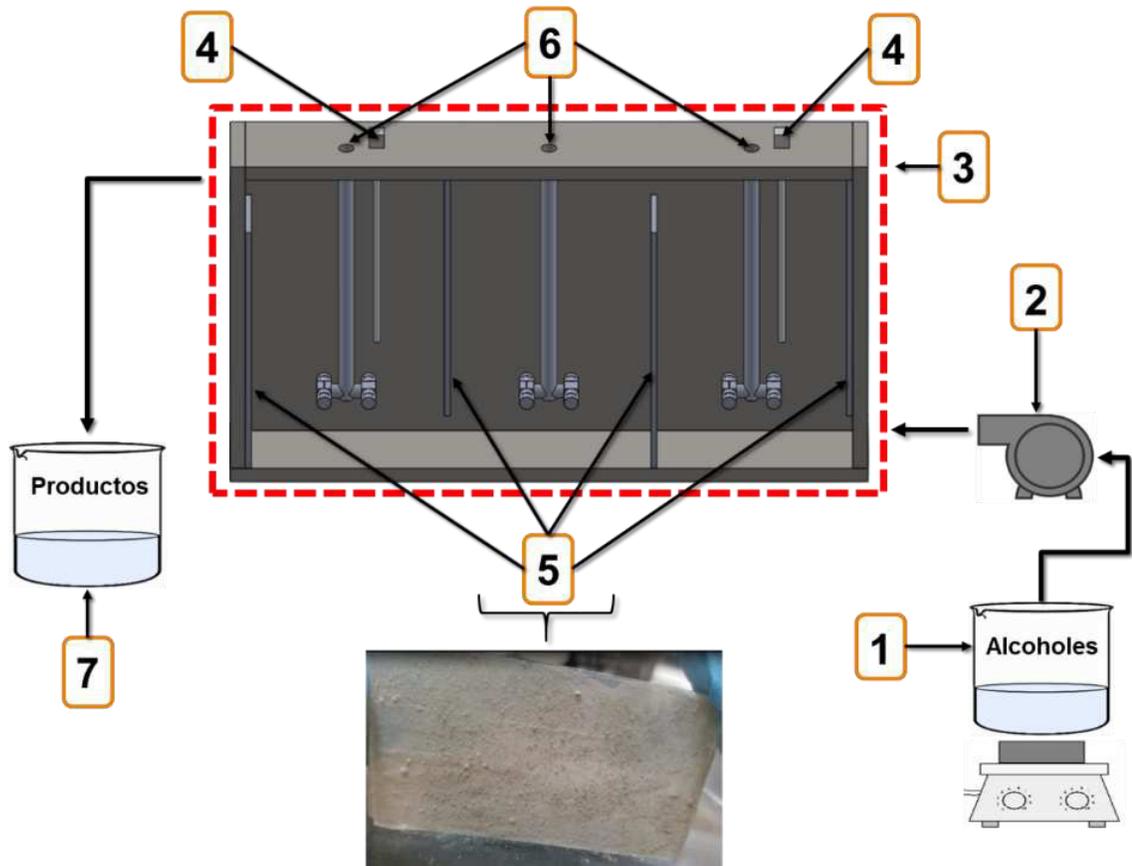


Figura 23. Diagrama de procesos de la oxidación catalítica de los alcoholes en un reactor continuo de placas paralelas

Para el desarrollo de las pruebas catalíticas de oxidación en el reactor continuo de placas paralelas se empleó solamente el catalizador que mostró el mejor desempeño de acuerdo con el alcance de los objetivos planteados en esta fase. El reactor de placas paralelas (con 4 placas internas) fabricado en acero inoxidable 316 y en forma de prisma rectangular fue construido para operar involucrando las 3 fases deseadas (catalizador sólido, solución de alcoholes y oxígeno molecular como oxidante). Como se puede observar en la Figura 23, la reacción se llevó a cabo alimentando la solución acuosa de los alcoholes pretratada térmicamente (1) hacia el interior del reactor mediante el uso de una bomba peristáltica (2) manejando flujos volumétricos entre 40 y 80 mL/min. En el interior del reactor la temperatura de reacción estaba siendo controlada mediante el uso de un baño térmico con agua (3) y monitoreada a través de termopares

tipo K instalados a los lados desde la parte superior (4). Sobre cada cara de la placa estaba adherido ~ 0.4 g de catalizador (usando Resistol 5000 como pegamento comercial) distribuido sobre las 6 caras de las 4 placas (5). El O₂ se hacía burbujear por la parte superior del reactor simultáneamente por tres secciones de este a través de un tubing de 3/4" acero inoxidable 316 (6), con un flujo constante de 200 mL/min, controlado por un rotámetro. Los burbujeadores de O₂ disponían de un diseño de aspersion al final del tubing para orientar las burbujas de O₂ hacia los laterales, es decir hacia las placas. Finalmente, los productos de reacción eran obtenidos a la salida del reactor y analizados mediante cromatografía de gases (7).

a. Pruebas en estado estacionario

Para las pruebas en estado estacionario, se llevaron a cabo reacciones en el sistema a 3 diferentes temperaturas (15, 20 y 25 °C), para cada temperatura se tomaron alícuotas del producto cada 10 min hasta alcanzar los 60 min de reacción, las cuales fueron analizadas mediante el método desarrollado en cromatografía de gases, monitoreando la conversión de los alcoholes con respecto al tiempo hasta observar el estado estacionario, es decir, donde estos parámetros se mantuvieran constantes en el tiempo. El número de alícuotas tomadas para cada prueba a diferente temperatura fue de 6, alcanzándose el estado estacionario a los 40 min de reacción. La conversión de los alcoholes fue calculada como moles del alcohol que reaccionaron por mol alimentado [26]. Paralelamente, durante las pruebas en estado estacionario para cada temperatura de reacción se hicieron pruebas con diferentes flujos volumétricos de alimentación (40, 50, 60, 70 y 80 mL/min), con el fin de evaluar los efectos de transferencia de masa. Cabe mencionar que, antes de llevar a cabo las pruebas en estado estacionario, el catalizador soportado sobre las placas del reactor se le hizo pasar agua desionizada con un flujo volumétrico de 100 mL/min durante 30 min a temperatura ambiente. Esto con la finalidad de remover las partículas de catalizador que no quedaron bien adheridas sobre la superficie de la placa y

también cualquier sustancia o contaminante fisisorbido al catalizador y ajeno al proceso de reacción en estudio.

b. Pruebas de estabilidad

Se realizó también la prueba de estabilidad del catalizador en el tiempo a 25 °C y 70 mL/min, con la finalidad de monitorear la desactivación de este. Se llevó a cabo la reacción por 12 horas continuas en las mismas condiciones, para las cuales se tomaron alícuotas de producto de reacción y fueron analizadas en el método desarrollado en cromatografía de gases, y con los resultados se calculó la conversión para cada tiempo.

c. Prueba de blancos

Por último, se realizaron pruebas de blancos, en este caso para estimar que la reacción ocurre debido a la presencia del catalizador. Para ello se hicieron pruebas a 25 °C, 70 mL/min y 1 h. La primera prueba fue sin la presencia del catalizador ni del adherente y la segunda prueba fue en presencia sólo del adherente.

3.2.10. Medición de CO₂ en reactor por lotes y continuo

El principal producto de reacción obtenido en este proceso fue el CO₂, el cual fue medido mediante el uso de un equipo analizador de CO-CO₂ marca CAI 600 FTIR (California Analytical Instruments, Inc. USA) modelo 20, el cual se basa en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Como es sabido, las moléculas no simétricas en fase gaseosa absorben la luz IR, dicha absorción se utiliza para medir y cuantificar el CO y CO₂ en este equipo. La lectura de los datos se hizo mediante la interfase del programa LabView® que permite obtener la concentración de CO-CO₂ en partes por millón (ppm) en base a las variaciones en la lectura de voltaje del equipo.

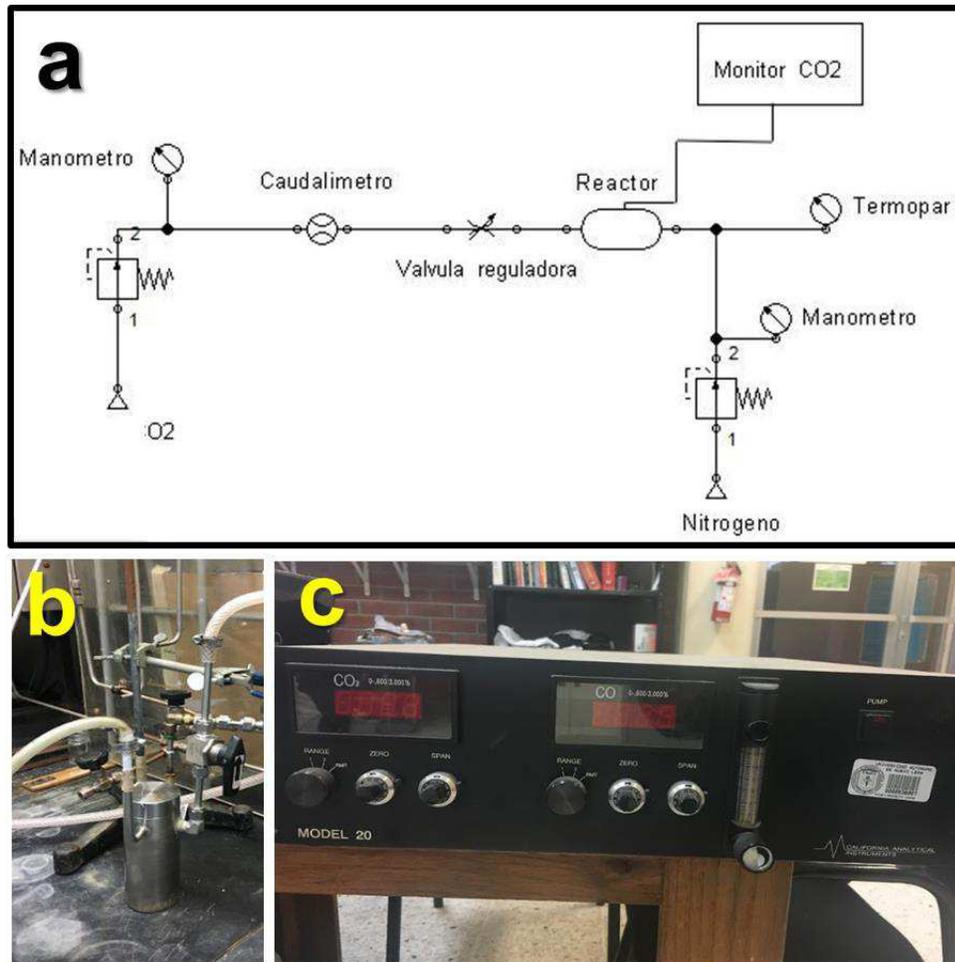


Figura 24. Medición de CO₂, donde se muestra en (a) el diagrama de flujo de proceso del proceso, en (b) el reactor tipo batch empleado en la medición y en (c) el equipo analizador de CO y CO₂

Para la medición de CO₂ se siguió el procedimiento mostrado en el diagrama de la Figura 24a, donde se aisló la reacción en un reactor tipo batch acoplado con tubing para entradas y salidas de gases como el que se muestra en la Figura 24b. Luego, se hizo pasar un gas acarreador que entraba en contacto con la mezcla en reacción y salía dirigiéndose al equipo analizador de la Figura 24c. Para el caso de H₂O₂ como oxidante se utilizó N₂ como gas acarreador y para el caso de O₂ como oxidante este mismo fue usado a la vez como gas acarreador. La reacción fue llevada a cabo en dicho reactor a 25 °C, durante 1 h y con un flujo del gas acarreador de 200 mL/min, midiendo la formación de CO₂

hasta que se detuvo la reacción. Cabe mencionar que en las pruebas de detección de CO₂ con el reactor continuo, sólo se hicieron pruebas puntuales a las 3 diferentes temperaturas (15, 20 y 25 °C) en el estado estacionario a 70 mL/min, donde a la salida del reactor de placas se instaló el reactor de la Figura 24b y a su vez, a la salida de este, estaba conectado el equipo analizador, donde fue monitoreada la concentración de CO₂ para cada temperatura.

3.2.11. Evaluación del efecto de transferencia de masa en el reactor continuo de placas paralelas

Como es bien sabido la transferencia de masa juega un papel importante en la cinética de las reacciones, no siendo esta la excepción y más por el tipo de reactor continuo empleado fue necesario evaluar la resistencia a la transferencia de masa. Esta consideración es utilizada para calcular la correcta concentración de los reactivos en el seno del fluido.

Para entender más ampliamente el efecto de transferencia de masa en el reactor de placas paralelas, en este trabajo fue necesario en primera instancia el cálculo del coeficiente transferencia de masa externo (K_{me} , ecuación 7), el cual fue calculado utilizando el número de Sherwood externo (Sh_e) mediante la relación reportada por Saurabh *et al.* [129].

$$K_{me} = \frac{Sh_e \times D_{AB}}{4R_{\Omega 1}} \quad (7)$$

Donde $R_{\Omega 1}$ es la longitud transversal efectiva para la difusión del fluido y es igual a "a" (Figura 25), D_{AB} es la difusividad en fluido y se calculó mediante la ecuación de Wilke y Chang (ecuación 8) [130].

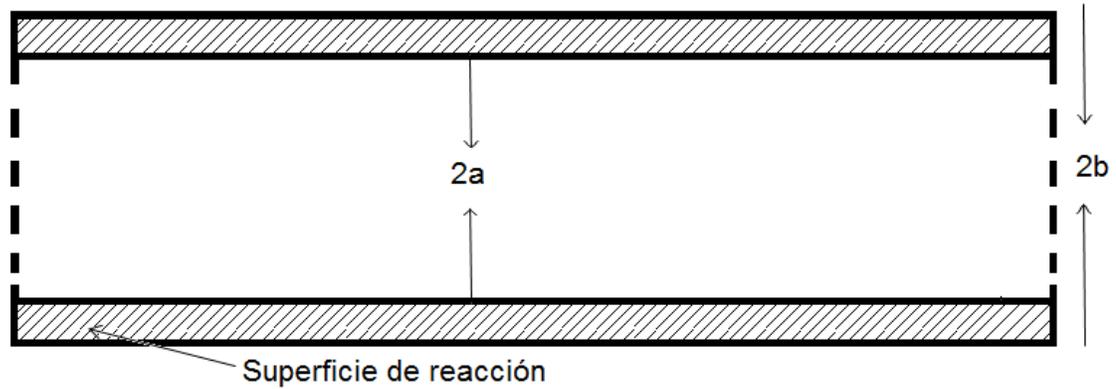


Figura 25. Geometría del reactor de placas paralelas

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-11} \frac{(\phi M_B)^{0.5} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (8)$$

Donde M_B es el peso molecular del solvente, ϕ es un parámetro de asociación para el solvente con un valor de 2.26 para el caso del agua, V_A es el volumen molar del soluto, T representa la temperatura absoluta de la reacción y μ_B es la viscosidad dinámica de la solución. Es importante mencionar que, debido a las bajas concentraciones de los alcoholes en la disolución acuosa, se consideró que las propiedades físicas del fluido en estudio se aproximan a las del agua.

Para el caso del cálculo del número de Sherwood externo (Sh_e , ecuación 9) se utilizó la correlación propuesta por Balakotaiah *et al.* para cualquier geometría del canal [131].

$$Sh(L) = 1.4P^{1/2}Sc^{-1/6} \quad (9)$$

$$P > 0.51Sh_{e\infty}^2Sc^{1/3} \quad P < 0.51Sh_{e\infty}^2Sc^{1/3}$$

Donde Sc es el número de Schmidt, el cual es una relación entre la viscosidad cinemática y la difusividad D_{AB} del fluido, $Sh_{e\infty}$ es una constante igual a 2.977 y donde el valor adimensional de P depende del número de Schmidt. Por su parte, en estado estacionario, la transferencia de masa y rapidez de reacción están relacionadas de acuerdo con el balance de continuidad como se muestra a continuación en la ecuación 10:

$$N_A = r_A \times L \quad (10)$$

Donde N_A es el flux de masa, expresado en mol por unidad de área por unidad de tiempo, L es la longitud del reactor y r_A es la rapidez de reacción basada en la unidad de volumen del fluido reactante. También es conocido que la rapidez de reacción en reactores isotérmicos diferenciales puede ser fácilmente calculada a partir de la integración de una ecuación de diseño de flujo pistón, teniendo entonces que:

$$r'_A \cong r_A \times \frac{V}{W} \quad (11)$$

Donde W es el peso del catalizador a la placa, V el volumen del reactor y r'_A expresa la velocidad de reacción basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido. En caso de una especie "A" que es transferida a la superficie sólida donde es convertida de acuerdo con una cinética de primer orden, la medida de la concentración puede ser particularmente difícil. Es por esto por lo que el valor fue estimado como se describe a continuación. La expresión integrada de transferencia de masa total (Ecuación 12):

$$N_A = K_C(C_{Ab} - C_{Aj}) = K_C\Delta C \quad (12)$$

Donde C_{Ab} es el promedio de la concentración en el seno del fluido entre la entrada y la salida del reactor; C_{Aj} es el promedio de la concentración de "A" en la pared y K_C es el coeficiente de transferencia de masa. Para este caso se estimó el coeficiente de transferencia de masa como el coeficiente de transferencia de masa exterior, el cual reflejó el gradiente de concentración en el seno de la fase fluida como se ha hecho también en otros trabajos [116,132].

Para evidenciar los efectos de transferencia de masa sobre la tasa de conversión, los valores de la razón $\frac{\Delta C}{C_{Ab}}$, donde ΔC es el promedio de la diferencia entre la concentración del seno del fluido y de la superficie se estimaron por la ecuación 12. Sustituyendo N_A de la ecuación 10 y resolviendo para ΔC se tuvo que:

$$\Delta C = \frac{r'_A \times L}{K_C} \quad (13)$$

Se asumió que los efectos relevantes de transferencia de masa ocurrían si [130]:

$$\frac{\Delta C}{C_{Ab}} > 0.2 \quad (14)$$

3.2.12. Evaluación de la cinética en el reactor continuo de placas paralelas

Por último, para evaluar la cinética de la oxidación catalítica de los alcoholes en mezcla y fase acuosa se realizaron experimentaciones a cinco diferentes concentraciones iniciales del alcohol (0.05, 0.075, 0.1, 0.15 y 0.2 mol/L), dejando la concentración del otro alcohol fija en la mezcla (0.1 mol/L). Las mediciones se hicieron después de llegar al estado estacionario. La cantidad de catalizador utilizada fue de ~ 2.4 g (~ 0.4 g en cada lado de la placa del reactor). Las pruebas de oxidación catalítica se llevaron a cabo a 15, 20 y 25 °C. Las velocidades de reacción de metanol experimental para cada concentración inicial fueron calculadas con la Ecuación (15):

$$-r'_A \cong \frac{F_{A0} \times x_A}{W_{cat}} \quad (15)$$

Donde:

$-r'_A$ = Velocidad de reacción del alcohol (mol/s*g_{cat})

F_{A0} = Flujo molar inicial del alcohol (mol/s)

x_A = Fracción de conversión del alcohol (adimensional)

W_{cat} = Peso de catalizador (g)

Seguido de ello, se probaron otros modelos cinéticos reportados referencias de otros trabajos, los cuales han representado adecuadamente el mecanismo de oxidación catalítica de metanol en presencia de O₂ molecular como oxidante. La descripción de los modelos se muestra en la Tabla 3. Los modelos fueron también ajustados con la herramienta de Non Linear Curve Fit del software Origin 8.0.

Tabla 3. Modelos cinéticos evaluados en el reactor continuo

Modelo	Descripción	Ecuación
M4	Representa el mecanismo de Eley-Rideal, que supone que una reacción heterogénea tiene lugar entre átomos fuertemente adsorbidos en la superficie y las moléculas reactantes [133].	$-r_A = \frac{k_A K_A C_A}{1 + K_A C_A}$
M5	Representa el mecanismo redox propuesto por Mars y Van Krevelen, el cual supone que las reacciones elementales son de primer orden con respecto a la concentración de las sustancias que se oxidan y que la rapidez de reacción se considera proporcional al grado de ocupación en la superficie del catalizador [134].	$-r_A = \frac{k_A C_A}{1 + k_A C_A}$

M6	Representa el mecanismo de Langmuir Hinshelwood (L-H), que asume un paso limitante de rapidez de reacción, donde los reactivos son disociados y adsorbidos en el catalizador para luego reaccionar [135,136].	$= \frac{-r_A}{(1 + K_A C_A + K_O C_O)^2}$
-----------	---	--

Donde $-r_A$ es la rapidez de consumo del alcohol, C_A representa la concentración de este, k_A representa la constante cinética de reacción y K_A representa la constante de equilibrio de adsorción. C_O representa la concentración de oxígeno y K_O la constante de equilibrio de adsorción del oxígeno. Una vez establecido el modelo que mejor reproduce la conversión del alcohol, se aplicó a todas las temperaturas evaluadas y se determinaron las constantes cinéticas para el producto obtenido. Mediante la ecuación de Arrhenius linealizada (ecuación 42) se establecieron las energías de activación aparentes de la reacción y con la ecuación de Van't Hoff linealizada (ecuación 50) se establecieron las propiedades termodinámicas de adsorción.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Methanol
Methylalkohol
 $\text{CH}_3\text{-OH}$
R: 11-23/24/25-
39/23/24/25
S: 7-16-36/37-45
Giftklasse: 3

INFORM YOURSELF.

WARN OTHERS.

SAVE LIVES.

4.1. Resultados Fase I: Determinación de metanol por electroforesis capilar

4.1.1. Caracterización del fotocatalizador de TiO₂

La Figura 26 muestra el patrón DRX del fotocatalizador TiO₂, que exhibe dos fases cristalinas bien conocidas de titania (TiO₂). Estas fases fueron identificadas por planos que son característicos de las muestras de TiO₂, de acuerdo con el Comité Conjunto sobre los Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS, por sus siglas en inglés). 2θ de 25.55, 37.95, 48.40, 54.10, 55.25, 62.40, 68.90, 70.4 y 75.3°, que podrían ser indexados a (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) respectivamente, e identifican la fase de titania llamada anatasa (JCPDS 21-12-72). Por otro lado, los valores de 2θ de los picos de difracción característicos a 27.65, 36.30, 41.60, 55.4 y 56.7° se asignan a la fase cristalina (110), (101), (111) y (220) de titania llamada rutilo (JCPDS 21-12-76) [45,126,137]. El tamaño medio de los cristalitos se estimó a partir del pico de difracción más intenso utilizando la ecuación de Scherrer [96,138,139]:

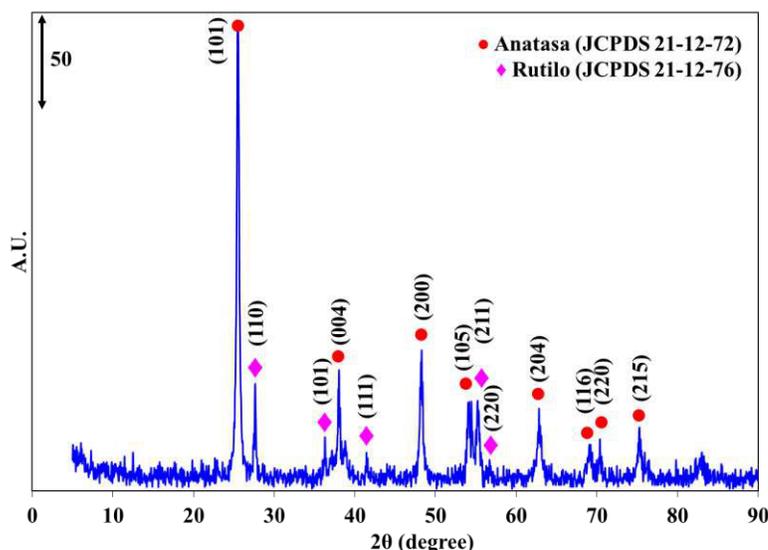


Figura 26. Patrón DRX del fotocatalizador de TiO₂ con los planos asociados a las fases cristalina de anatasa y rutilo

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (16)$$

Donde D es el tamaño del cristal, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X (0.154 nm), β es el ensanchamiento de la anchura a la mitad de la altura del pico (WHPH) en radian, y θ es el ángulo de Bragg. Esta ecuación se aplicó a los picos de (101) y (110) planos de anatasa y rutilo respectivamente, resultando en un tamaño de cristalito de 16.4 nm (fase anatasa) y 65.8 nm (fase rutilo). La relación rutilo-anatasa fue de 1:5 en peso y según estudios previos esta relación puede ser adecuada para una mejora del rendimiento fotocatalítico, debido a que la anatasa es considerada como la fase más activa para las reacciones fotocatalíticas mientras que rutilo se informa que lleva a cabo mecanismos de transporte como la percolación y la permeabilidad [126]. Además, cuando el rutilo y la anatasa forman una heteroestructura, el campo eléctrico interno se construyó debido a la función de trabajo de la diferencia de la anatasa y el rutilo, lo que facilita la carga que transporta la transferencia a través de la interfaz [45].

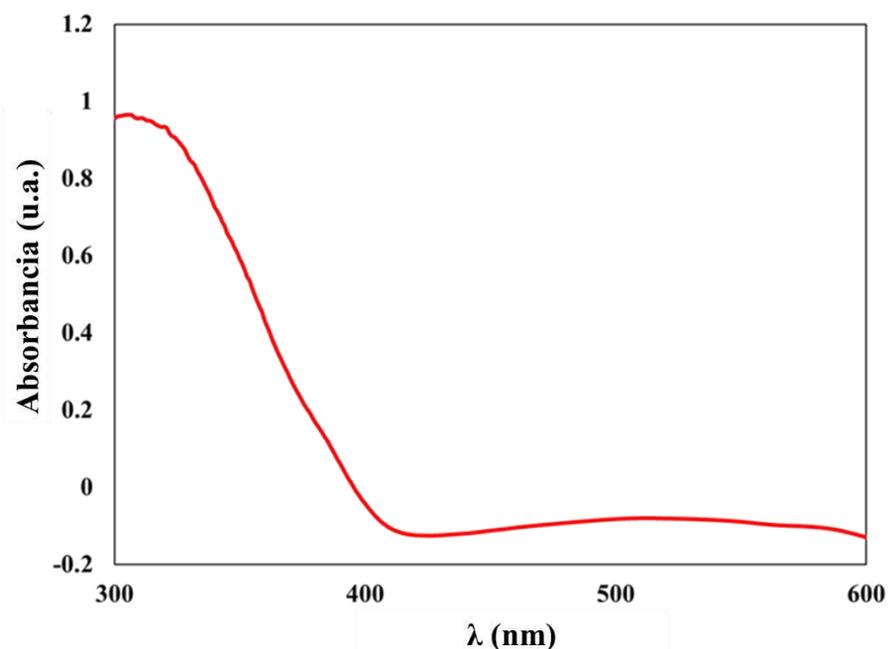


Figura 27. Espectro de absorción UV-visible del fotocatalizador TiO₂

Por su parte, la Figura 27 muestra los espectros de absorción UV-visible del fotocatalizador TiO_2 . La energía de la banda de separación (E_g) de la muestra en polvo se calculó a partir de la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m / 2$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m =$ transición entre bandas (banda de valencia y banda de conducción). El E_g se calculó a partir del espectro UV-vis extrapolando una línea recta desde la curva de absorción hasta la abscisa; cuando α es cero, entonces $E_g = h\nu$. Para el TiO_2 probado, el E_g obtenido fue de 3.14 eV, lo que coincide con estudios previos para TiO_2 puro y se ha apropiado para trabajar con una lámpara UV de 365 nm, que se utilizó en este trabajo [96].

4.1.2. Análisis térmico del catalizador $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La Figura 28a muestra el análisis DTA y TGA para $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro en un flujo continuo de aire extra seco, lo que indica que el proceso de oxidación se puede dividir en cuatro etapas. La primera etapa ocurrió de 75–140 °C. El porcentaje de pérdida de peso fue de aproximadamente 21% debido a la evaporación química del agua contenida en la sal. La segunda etapa fue de 400–475 °C, con una pérdida de peso de alrededor del 14%, debido a la oxidación de CuCl_2 en óxido de cloruro de cobre ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$), formación de CuO y pérdida de cloro molecular [118]. La tercera etapa se produjo de 475–505 °C, en la que se observa una pérdida de peso de alrededor del 4% y puede relacionarse con la descomposición térmica del óxido de cloruro de cobre en CuCl , CuO y la pérdida de cloro molecular [120]. Esta reportado que el óxido de cloruro de cobre es inestable a altas temperaturas pasando por una descomposición térmica [140]. La cuarta etapa se ubicó entre 505 y 650 °C con una pérdida de peso de aproximadamente el 45%, lo que puede atribuirse a la oxidación del CuCl en CuO y la pérdida de cloro molecular. De acuerdo con esto, durante la oxidación de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se observa el predominio del efecto de decloración de la sal. Estos eventos térmicos fueron confirmados por patrones de DRX realizados en la sal tratada a diferentes temperaturas como se puede ver en la Figura 29. Las ecuaciones que representan los cambios químicos de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por el efecto

de la temperatura, en una atmosfera de aire, son las propuestas a continuación [118,120,121]:

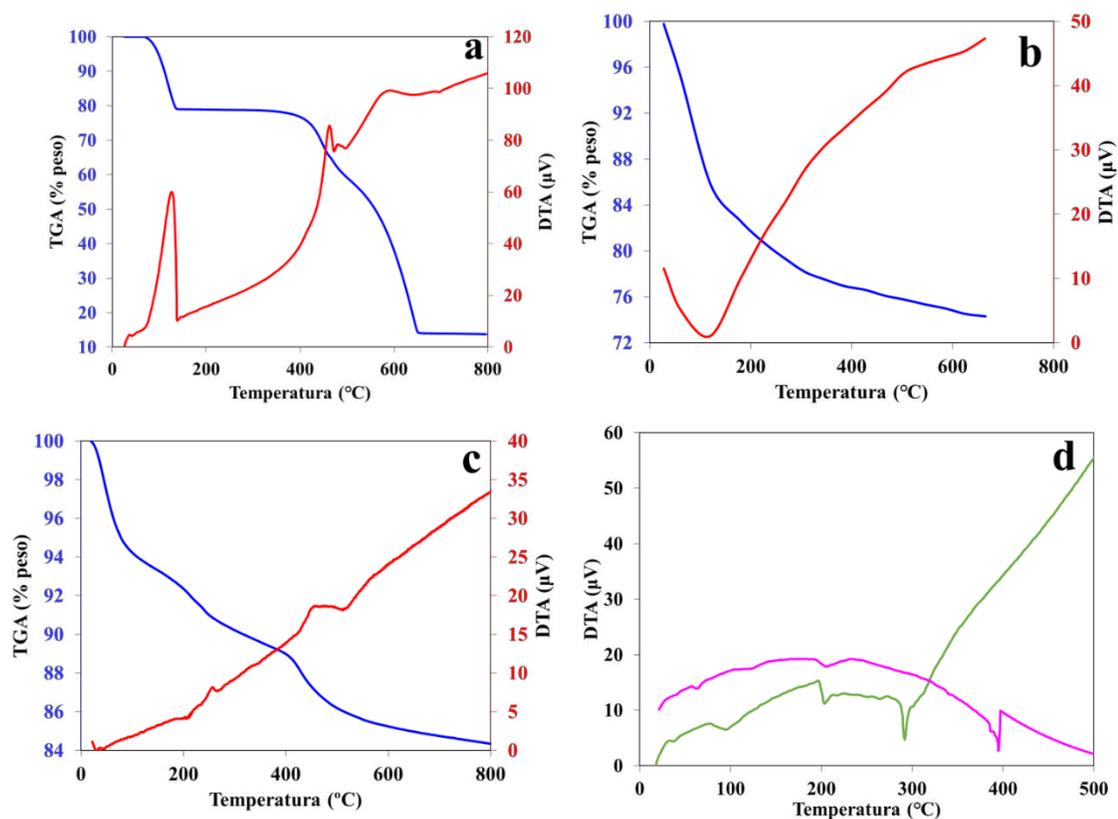
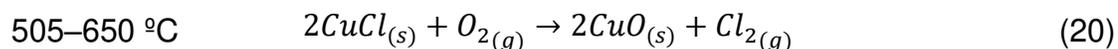
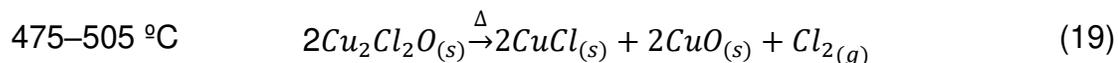
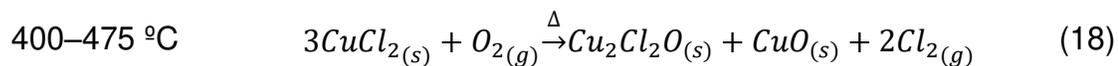
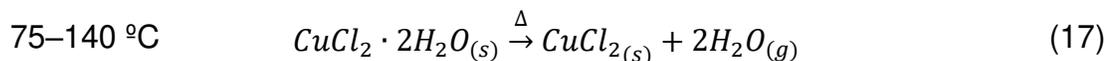
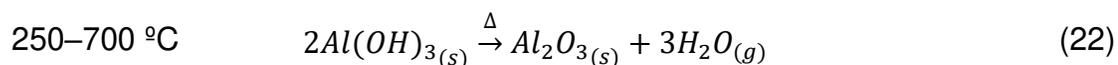
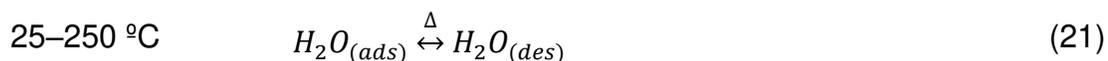


Figura 28. Análisis térmico de: (a) TGA/DTA de CuCl₂·2H₂O, oxidación en aire dinámico, (b) TGA/DTA de alúmina comercial, oxidación en aire dinámico (c) TGA/DTA de oxidación del catalizador CuO/γ-Al₂O₃ en Aire dinámico y (d) DTA de muestras de CuO (línea morada) y CuO/γ-Al₂O₃ (línea verde), reducción en atmósfera dinámica de hidrógeno. Rampa de temperatura: 10 °C/min.

Para comparar estos resultados, en la Figura 28b se muestran los análisis de TGA/DTA de alúmina comercial pura, y se pueden ver los próximos eventos térmicos: entre 30 y 170 °C se observa una pérdida de peso de alrededor del 20% relacionada con el agua fisisorbida en la superficie del material, y entre 170 y 700 °C se observa otra pérdida de peso de aproximadamente el 7% debido a la pérdida de grupos superficiales de OH en la alúmina (deshidroxilación), que es reportada después de 150 °C [81,82,141]. Asimismo, en la Figura 28c se muestra el análisis TGA/DTA de CuO/ γ -Al₂O₃, donde se puede ver un evento térmico entre 25 y 150 °C con una pérdida de peso de aproximadamente 8% referida al agua fisisorbida en la superficie del material, entre 150 y 700 °C, se observa una pérdida de peso de aproximadamente el 9% debido a la dechloración de CuCl₂ explicada anteriormente por el efecto de la temperatura [119,120,125,140,141]. Simultáneamente, se observa una pérdida de peso en torno al 6% referida a la deshidroxilación de alúmina. En consecuencia, durante la calcinación del soporte, se llevan a cabo dos reacciones paralelas relacionadas con el soporte como se describe a continuación [81]:



En la Figura 28d, se muestra un análisis DTA de las muestras de CuO y CuO/ γ -Al₂O₃ en una atmósfera dinámica de hidrógeno para determinar las temperaturas cuando se producen eventos de reducción. Un evento endotérmico se lleva a cabo alrededor de 200 °C. Esto se observa en ambas muestras y se puede relacionar con la reducción de cobre del estado de oxidación II a I y un evento térmico alrededor de 300 °C para la muestra de CuO/ γ -Al₂O₃ y alrededor de 400 °C para la muestra de CuO. Debido a la reducción de cobre del estado de oxidación I al cobre elemental [119,120,125]. En general, es importante tener en cuenta que los eventos térmicos en sustancias puras no son necesariamente iguales en mezclas debido a la ley de las propiedades coligativas de las sustancias, en este caso, debido a las interacciones catalizador-soporte

[142,143]. Las ecuaciones que representan los cambios químicos de CuO por el efecto de la temperatura, en una atmósfera de hidrógeno, son las que se proponen a continuación [119]:

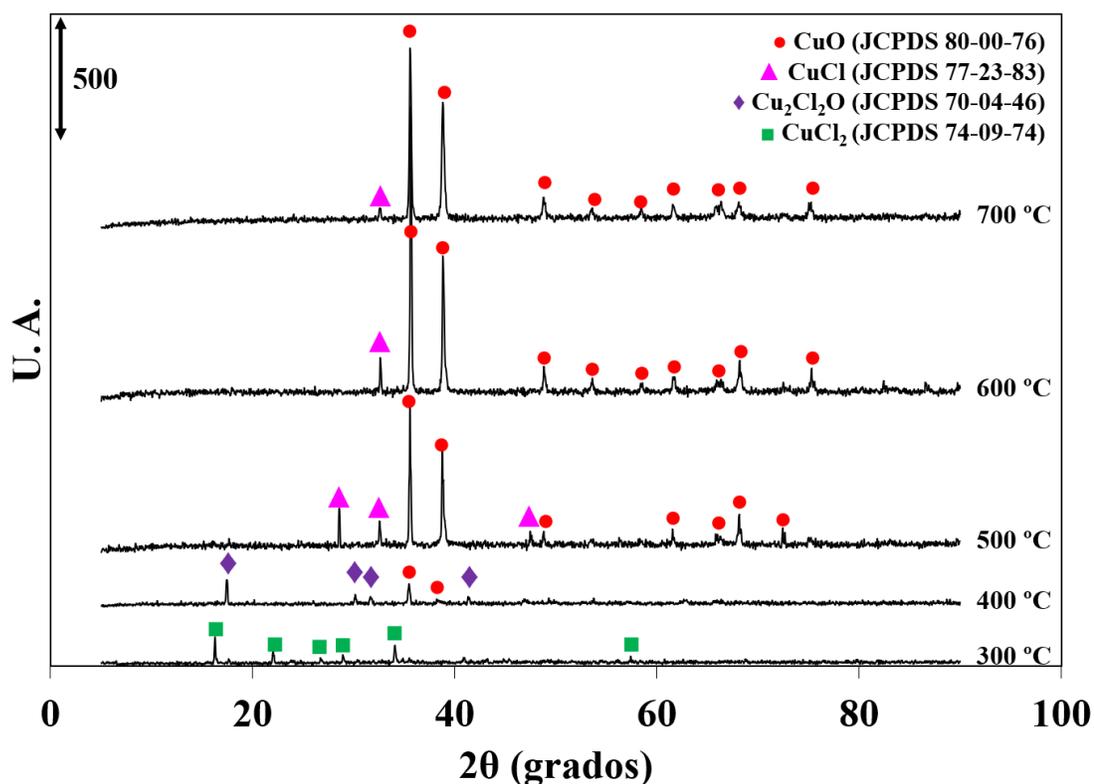
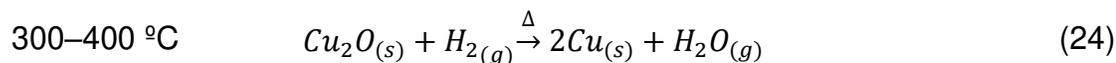
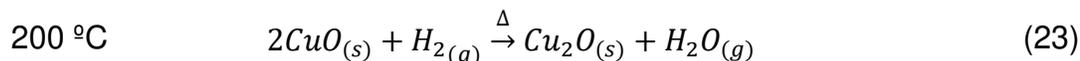


Figura 29. Patrones de DRX de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratado a diferentes temperaturas

4.1.3. Modelo cinético de la síntesis catalítica

Con el fin de obtener información sobre las interacciones de la oxidación del de cloruro de cobre (II) dihidratado a óxido de cobre (II) y la reducción de óxido de cobre (I) a cobre elemental en el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en el TGA, se desarrolló un modelo matemático. Los datos experimentales se analizaron

mediante un modelo cinético que contempla todas las reacciones que ocurren en serie y en paralelo durante la preparación del catalizador. Tomando las ecuaciones (17)-(20) y haciendo $CuCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} = E_1$, $CuCl_{2(s)} = E_2$, $Cu_2Cl_2O_{(s)} = E_3$, $CuCl_{(s)} = E_4$ y $CuO_{(s)} = E_5$, la velocidad de reacción neta para cada especie, considerando estas reacciones como elementales y en serie se muestran a continuación:

$$-(r_{E_1})_{NETA} = k_1[E_1] \quad (25)$$

$$-(r_{E_2})_{NETA} = k_2[E_2] - k_1[E_1] \quad (26)$$

$$-(r_{E_3})_{NETA} = k_3[E_3] - k_2[E_2] \quad (27)$$

$$-(r_{E_4})_{NETA} = k_4[E_4] - k_3[E_3] \quad (28)$$

$$(r_{E_5})_{NETA} = k_4[E_4] + k_3[E_3] + k_2[E_2] \quad (29)$$

Del mismo modo, tomando las ecuaciones (21)-(22) y haciendo $H_2O = E_6$ y $Al(OH)_3 = E_7$ las velocidades de reacción netas para esas especies, considerando estas reacciones como elementales y paralelas respecto a las ecuaciones (17)-(20), se muestran:

$$-(r_{E_6})_{NETA} = k_{H_2O}[E_6] \quad (30)$$

$$-(r_{E_7})_{NETA} = k_{OH}[E_7] \quad (31)$$

Por otro lado, tomando ecuaciones (23)-(24) y haciendo $CuO_{(s)} = E_8$, $Cu_2O_{(s)} = E_9$, las velocidades de reacción netas para cada especie, considerando estas reacciones como elementales y en serie se muestran a continuación:

$$-(r_{E_8})_{NET} = k_5[E_8] \quad (32)$$

$$-(r_{E_9})_{NET} = k_6[E_9] - k_5[E_8] \quad (33)$$

$$(r_{E_{10}})_{NET} = k_6[E_9] \quad (34)$$

Donde, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_{a_i}}{RT}} \quad (35)$$

En donde también, E_a es la energía de activación aparente y A es el factor preexponencial.

La Figura 30 muestra el TGA de la oxidación del $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Figura 30a), oxidación del catalizador (Figura 30b), reducción de CuO (Figura 30c) y reducción del catalizador (Figura 30d) usando las ecuaciones (25)-(35), los parámetros cinéticos son reportados en la Tabla 4. Como se muestra, todos los modelos se ajustan a los datos experimentales de los perfiles de concentración, con errores inferiores al 3%. Suponiendo entonces, que los datos teóricos predicen bien el comportamiento del perfil de concentración de estas sustancias cuando se tratan térmicamente. Los bajos valores de la energía de activación (menos de 10 kcal/mol) indican que un mecanismo de transporte es más frecuente que el mecanismo totalmente reactivo [144,145]. Según esto, la mayoría de los valores de energía de activación son mayores para todas las muestras, lo que demuestra que son valores intrínsecos de la reacción, excepto que E_{a2} se refiere a la reacción de CuCl_2 (ecuación (17)), E_{a5} se refiere a la reducción de CuO (ecuación (23)) y $E_{\text{H}_2\text{O}}$ se refieren al agua fisisorbida (ecuación (21)). Es bien sabido que la liberación de agua fisisorbida es debido a un mecanismo de transporte [146], debido a que tiene una energía de activación inferior a 10 kcal/mol. Sin embargo, en el caso de la oxidación de CuCl_2 , se supone que esta reacción no ocurre espontáneamente. Orhan *et al.*, explican que la formación de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ es solo un estado de transición que pasa al convertir CuCl_2 en CuCl , y el CuCl_2 siempre está en $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$, ocurriendo esta reacción debido a algún mecanismo de transporte [140], que es consistente con este trabajo. Entonces, en el caso de la reducción de CuO , es evidente que esta reacción ocurre debido a algún mecanismo de transporte, porque se forma una capa de acumulación de orificios (HAL, por sus siglas en inglés) en la superficie de CuO debido a la exposición de gas hidrógeno

adsorbido en ella [147]. En este sentido, los valores de energía de activación cercanos a 40 kcal/mol sugieren un mecanismo que involucra la ruptura de enlaces químicos [145], y los valores que indican un mecanismo reactivo (más de 10 kcal/mol) sugieren que podría existir cualquier interacción química metal-soporte en la preparación del metal los catalizadores mencionados por Pan *et al.* (2017) [148].

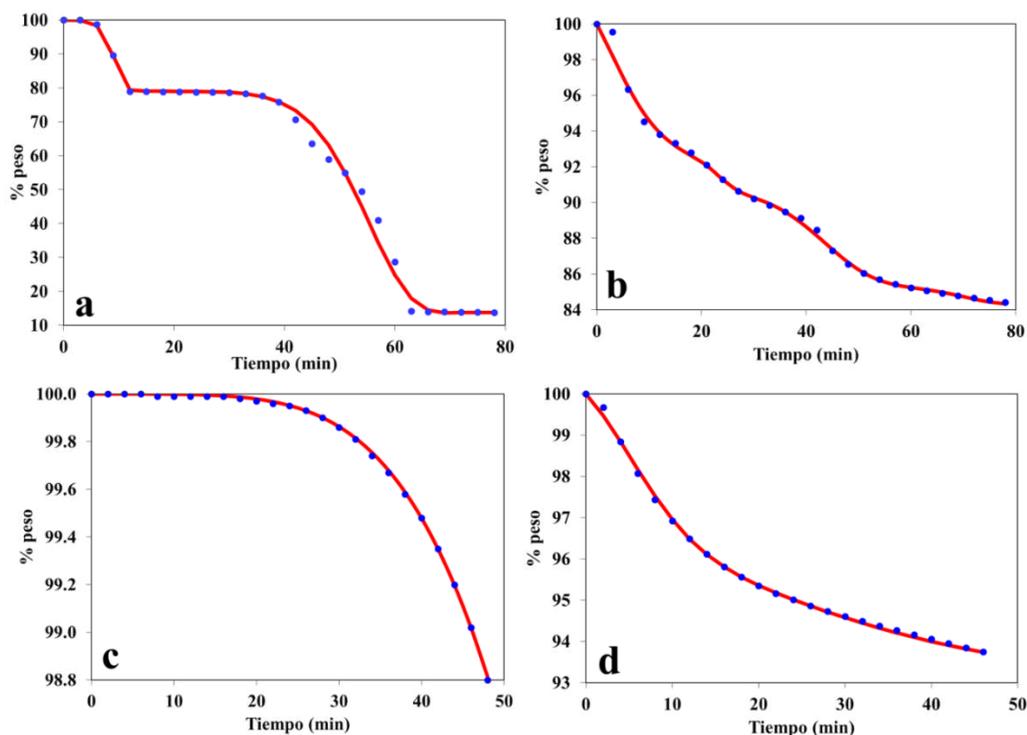


Figura 30. Modelo TGA de: (a) oxidación de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) oxidación del catalizador, (c) reducción de CuO y (d) reducción del catalizador. Los puntos azules representan datos experimentales y la línea roja representa datos teóricos. Rampa de temperatura: 10 °C/min

En la Tabla 4, la energía de activación de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ es cercana a 40 kcal/mol para ambas muestras, lo que indica que este compuesto sufre una degradación de los enlaces químicos debido al efecto de la temperatura a la que se presenta. Por otro lado, el aumento en la constante del coeficiente pre-exponencial (A_i), entre la sal y el catalizador, indica que hay diferentes interacciones entre la molécula y el soporte durante cada reacción [149].

Louwerse *et al.*, señalan que este tipo de interacciones tienen una naturaleza química (quimisorción) por simulación molecular, donde el cobre forma enlaces químicos con la superficie del oxígeno de la alúmina [143]. De acuerdo con esto, se puede suponer que, en este trabajo, debido al tratamiento de la preparación del catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃, se formó la interacción química superficial entre el cobre y la alúmina, donde se crean sitios superficiales activos debido a enlaces químicos se formaron entre el cobre y el oxígeno superficial. Además, las ideas más importantes que proporciona este modelo son: 1) después del proceso de calcinación el CuCl₂·2H₂O se convierte a CuO y después del proceso de reducción, CuO se convierte en cobre elemental, los eventos químicos ocurren en el soporte de alúmina. 2) la mayoría de los cambios químicos que se llevan con la fase activa en el soporte indican que se debe a algún mecanismo reactivo (valores de E_a mayores a 10 kcal/mol, Tabla 4) que también sugiere que podrían existir cualquier interacción química metal-soporte, y 3) desde la preparación del catalizador y durante la preparación química los cambios se producen en la fase activa, la interacción química entre el soporte y el metal se mantienen [145,150].

Tabla 4. Parámetros cinéticos del modelo estimado de TGA

Parámetro	Oxidación		Parámetro	Reducción	
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cat.		CuO	Cat.
A ₁ (min ⁻¹)	7.01 x 10 ²	2.88 x 10 ⁴	A ₅ (min ⁻¹)	6.78 x 10 ⁻²	6.23 x 10 ⁻²
E _{a1} (kcal/mol)	17.47	13.74	E _{a5} (kcal/mol)	8.60	7.89
A ₂ (min ⁻¹)	1.04 x 10 ²	8.46 x 10 ²	A ₆ (min ⁻¹)	2.58 x 10 ³	5.71 x 10 ⁴
E _{a2} (kcal/mol)	2.01	3.84	E _{a6} (kcal/mol)	20.76	15.80
A ₃ (min ⁻¹)	7.71 x 10 ²	6.86 x 10 ⁴	A _{H₂O} (min ⁻¹)	—	1.90
E _{a3} (kcal/mol)	37.36	39.99	E _{aH₂O} (kcal/mol)	—	2.05
A ₄ (min ⁻¹)	1.02 x 10 ³	1.85 x 10 ⁴			
E _{a4} (kcal/mol)	21.24	22.15			
A _{H₂O} (min ⁻¹)	3.22 x 10 ⁴	5.30 x 10 ⁻¹			
E _{aH₂O} (kcal/mol)	9.37	1.07			
A _{OH} (min ⁻¹)	—	4.59 x 10			
E _{aOH} (kcal/mol)	—	11.04			
Error (%)	2.64	0.16		0.02	0.03

4.1.4. Caracterización del catalizador por SEM/EDS

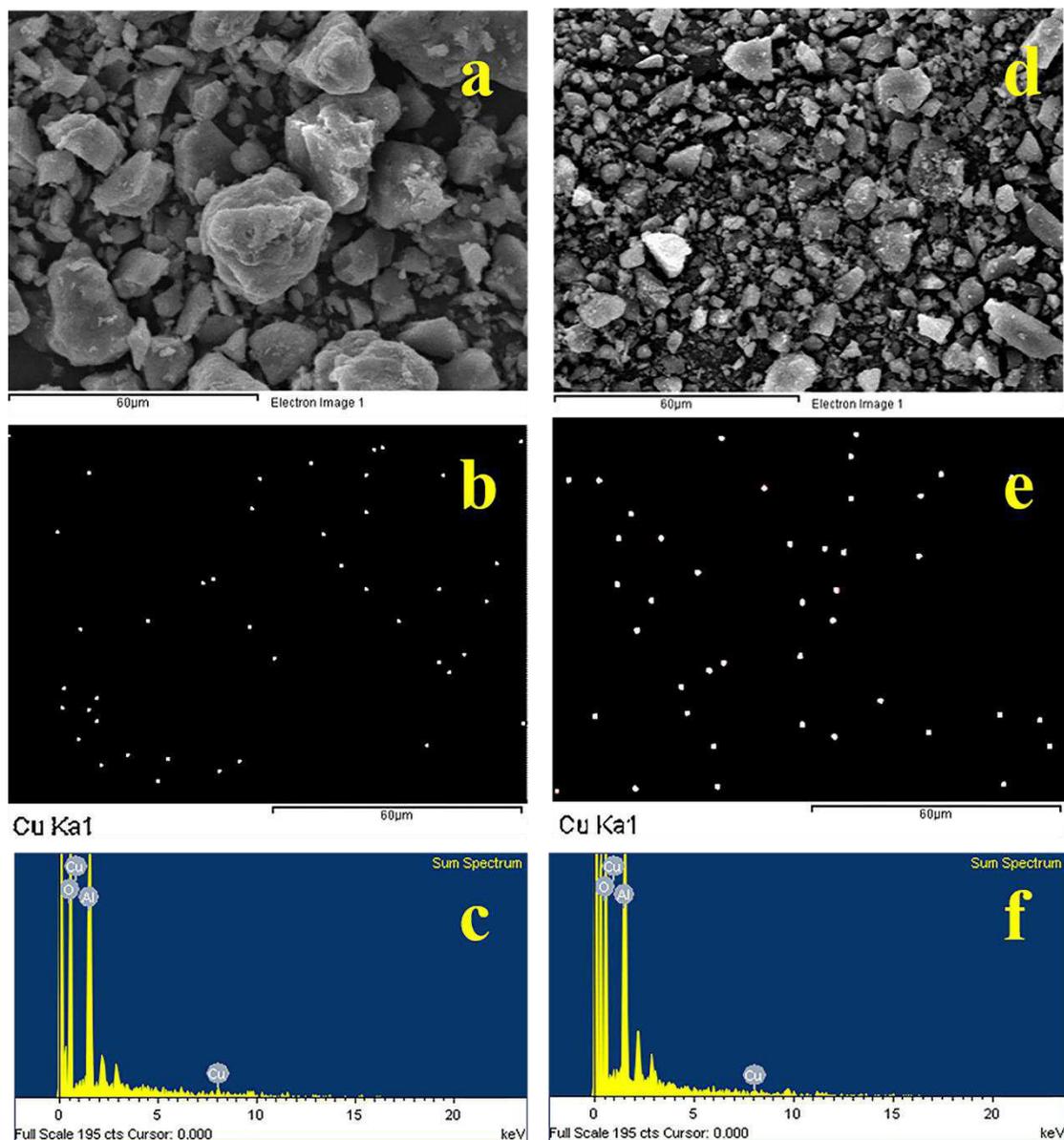


Figura 31. Caracterización del catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por SEM/EDS, donde: (a) zona 1: micrografía de catalizador a X1000, (b) zona 1: dispersión de cobre en catalizador a X1000, (c) zona 1: análisis de EDS del catalizador a X1000, (d) zona 2: micrografía del catalizador a X1000, (e) zona 2: dispersión de cobre en el catalizador a X1000 y (f) zona 2: análisis EDS del catalizador en X1000.

Las Figuras 31a y d presentan micrografías de dos zonas diferentes del catalizador de cobre reducido sobre alúmina con los mismos aumentos. Estas micrografías muestran partículas aglomeradas con una amplia distribución de tamaños de grano de la partícula, un rango de tamaño de partícula entre 5 a 30 μm y una morfología no definida o amorfa, que es característica en los soportes de alúmina [151]. La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X permitió ver la composición química de las muestras a aproximadamente 0.95 y 8.10 keV (Figura 31c y f), la cual muestra la presencia de cobre en la superficie del soporte de alúmina, lo que indica que el cobre se deposita en la superficie de la alúmina según el modelo cinético presentado. Del mismo modo, la Figura 31b y e muestran la dispersión de las partículas de cobre metálico en la superficie, que se verifica mediante el análisis elemental de los resultados de EDS, que muestran valores de 0.8 a 2% en peso de cobre, indicando una buena dispersión de este para las diferentes zonas mapeadas en el mismo catalizador. En este sentido, fue demostrado por otros estudios que materiales catalíticos soportados en alúmina preparados por la técnica de impregnación húmeda exhibió mayor dispersión de especies de cobre en la superficie junto con un aumento en los sitios ácidos y básicos distribuidos, y esta alta dispersión se mantiene a partir de la técnica de preparación del material, mostrando el buen papel del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [137,150]. Esto demuestra lo que predijo el modelo, ya que, si se mantiene una alta dispersión durante las etapas de preparación del catalizador, entonces la interacción química entre el metal y el soporte también se mantiene. Esto lleva a creer que después de preparado el catalizador se obtienen partículas de cobre metálico muy bien dispersas en todo el soporte con una fuerte interacción química entre ambos.

4.1.5. Propiedades texturales del catalizador y fotocatalizador

La Figura 32 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y las distribuciones de tamaño de diámetro promedio de poro para las muestras de catalizador en polvo. En las isotermas de adsorción-desorción, los símbolos

rojo y azul abiertos indican los valores de adsorción y desorción, respectivamente. La IUPAC clasifica las formas de las isothermas de adsorción como tipo IV para las cuatro muestras, que es característica de los materiales mesoporosos, y una etapa de llenado de poros marcada indica la presencia de una distribución de tamaño de poro estrecho [152], con un bucle de histéresis asociado con condensación capilar dentro de la región mesoporosa, es decir, 2 a 50 nm de diámetro de poro. Los mesoporos observados se atribuyeron principalmente a los vacíos agregados por autoensamblaje de unidades de nanocristales de TiO_2 (Fig. 32d) [137]. El bucle de histéresis para todas las muestras de catalizadores de alúmina son de tipo H1, que a menudo se asocia con materiales porosos que se sabe que consisten en aglomerados o compactos de conjuntos aproximadamente uniformes y, por lo tanto, tienen una distribución estrecha del tamaño de poro [139]. No se observaron cambios significativos entre las isothermas del catalizador oxidado y reducido porque la presencia del cobre no afecta a la estructura física del soporte [81,120,149]. El bucle de histéresis para la muestra de TiO_2 es de tipo H3, que generalmente es indicativo de agregados de partículas de plaquetas o adsorbentes que contienen poros de hendidura. La parte inicial de la isoterma (hasta $P/P_0 \approx 0.83$) se puede atribuir a la adsorción de monocapa/multicapa porque sigue el mismo camino de desorción, que demuestra débiles interacciones adsorbato/adsorbente. La muestra de TiO_2 (Figura 32d) alcanzó el valor más bajo de adsorción en el punto de saturación ($P/P_0 = 0.053$). Este fenómeno está relacionado con la baja área de superficie de esta muestra, como se observa en la Tabla 5, y la falta de interconexión de los poros dentro de las partículas, lo que puede favorecer la percolación en los fenómenos en las pruebas fotocatalíticas.

En la Figura 32a-c, las correspondientes curvas de distribución promedio de diámetro de poro (DPDP, calculada por el método BJH) indicaron que todas las muestras de catalizadores de alúmina poseían un diámetro promedio de 4 a 6 nm, aunque la muestra de TiO_2 (Fig. 5d) presentaba una DPDP bimodal con distribución de diámetros de poro que oscila entre 1.2 y 2.1 nm y una segunda

distribución que varía entre 2.1 y 60 nm, con valores máximos de 1.8 y 2.4 nm, respectivamente. Ambas distribuciones variaron desde materiales mesoporosos (2–50 nm) hasta materiales macroporosos (>50 nm), con la mayor fracción de diámetros de tamaño de poro en el rango mesoporoso.

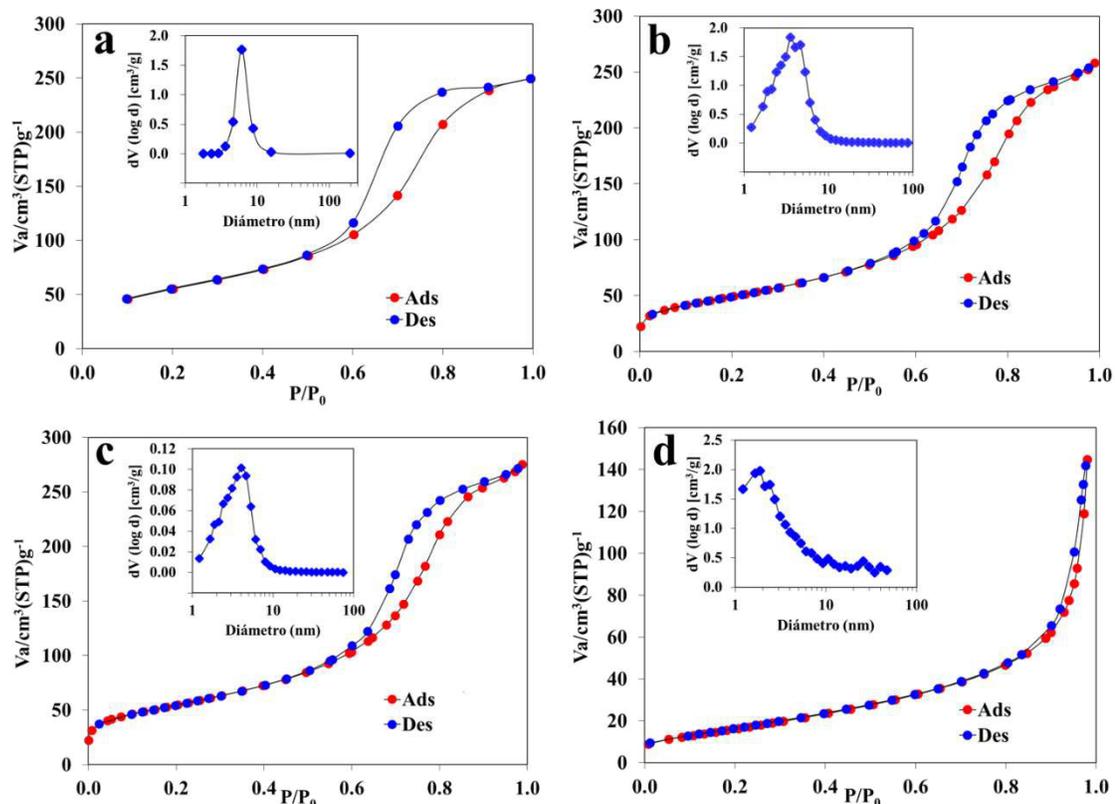


Figura 32. Isothermas de fisisorción de N₂ y distribuciones de tamaño de poro para muestras (a) alúmina comercial, (b) catalizador de Cu/γ-Al₂O₃, (c), catalizador de CuO/γ-Al₂O₃ y (d) TiO₂

En la Tabla 5, las propiedades texturales obtenidas para el catalizador y el fotocatalizador incluyen un área de superficie específica, un diámetro promedio de poro y un volumen de poros coinciden con los informados por otros autores [39,81,119,120,137,149,151,153,154]. Basado en las isothermas de adsorción-desorción de N₂, el S_{BET} , V_p y D_p (Tabla 5) se han calculado utilizando los modelos BET y BJH, respectivamente. Se pudo ver claramente que el área superficial de la alúmina pura y el tamaño de los poros se mantuvieron casi sin

cambios después de introducir la baja carga de masa de Cu, lo que demuestra el buen papel del γ -Al₂O₃ como soporte. Por otro lado, el TiO₂ se considera un material más poroso en comparación con la alúmina por su baja área superficial, pero con un tamaño de poros mayor. Lo que podría influir en su actividad fotocatalítica [64].

Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores estudiados

Catalizador	A _{BET} (m ² /g)	D _{pBJH} (nm)	V _{pBJH} (cm ³ /g)	AA Cu %peso
γ -Al ₂ O ₃	199.1	6.12	0.40	—
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	178.3	8.70	0.37	0.74
Cu/ γ -Al ₂ O ₃	195.8	8.95	0.39	0.88
TiO ₂	62.8	14.29	0.22	—

4.1.6. Análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La Figura 33 resume las características morfológicas y cristalinas del catalizador en polvo de Cu/ γ -Al₂O₃ sintetizado. La Figura 33a muestra una imagen HAADF-STEM donde se encontraron nanopartículas de cobre en estado elemental (zonas más brillantes) dispersas en la matriz de soporte de alúmina (zonas más oscuras). El tamaño de las nanopartículas de cobre elementales es de alrededor de 10 a 20 nm. La Figura 33b muestra el análisis EDS del área seleccionada con un cuadro en la Figura 33a, lo que confirma la presencia de cobre (18.12% atómico) en la matriz de soporte de alúmina. El patrón de difracción electrónica de área (SAED, por sus siglas en inglés) seleccionado, que se muestra en la Figura 33c de la zona analizada en la Figura 33a, presenta tres anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (111) reflexión de la fase de cobre elemental (JCPDS No. 85-1326), (400) reflexión de la fase γ -Al₂O₃ (JCPDS No. 10-0425) y (440) o (531) que podrían ser reflejos de la fase γ -Al₂O₃ o fase de aluminato de cobre (CuAl₂O₄) (JCPDS No.78-0556) respectivamente

[155]. La ampliación de los anillos de difracción sugiere que las partículas son pequeñas y/o son de baja cristalinidad [156,157].

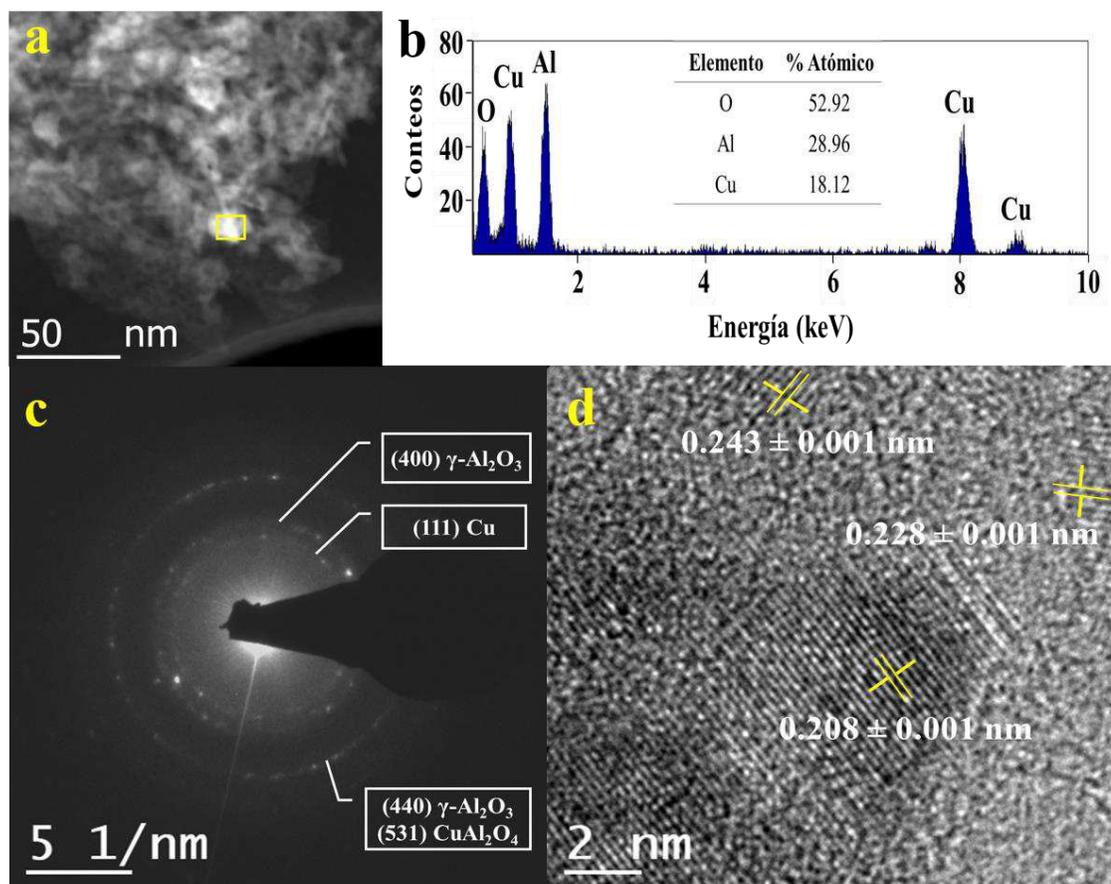


Figura 33. Imágenes de microscopía electrónica obtenidas a partir de catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃ sintetizado: (a) HAADF-STEM de nanopartícula de cobre dispersas en soporte de alúmina, (b) Análisis EDS de un área seleccionada marcada en amarillo en (a), (c) patrón SAED obtenido de la zona se muestra en (a) y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada.

La micrografía HRTEM en campo claro de la Figura 33d muestra más claramente los puntos de difracción de las distancias interplanares, que son características de la red cristalina. De acuerdo con la Figura 33d, se encontraron tres distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la

primera con un espaciado regular de 0.228 ± 0.001 nm que corresponde al plano (222) de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la segunda de 0.208 ± 0.001 nm que es congruente con el plano (111) de la fase de cobre elemental y la última de 0.243 ± 0.001 nm que es atribuido al plano (311) de la fase CuAl_2O_4 , según sus fichas del JCPDS mostradas anteriormente. El análisis HRTEM mostró la formación de la fase de espinela de CuAl_2O_4 en el catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que demuestra una interacción química entre el cobre y el soporte de alúmina durante la preparación del catalizador de acuerdo con lo que predijo el modelo cinético. Además, es importante mencionar que esta fase encontrada tiene propiedades químicas que la hacen deseable ya que es química y térmicamente estable, no es lixiviable y puede participar como una fase activa en las reacciones de oxidación [155,156,158,159].

4.1.7. Caracterización del catalizador por XPS

La Figura 34 muestra los resultados de XPS de la energía de enlace de Cu 2p para el catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para esta muestra, el C1s se tomó como referencia (284.94 eV). El espectro de deconvolución Cu 2p estaba compuesto por dos picos ubicados en 932.5 y 934.6 eV. El pico a 932.5 eV con un área de 88.7% fue atribuido a Cu (0) de cobre elemental y el pico a 934.6 eV con un área de 11.3% se asignó a Cu^{2+} debido a la formación de la fase CuAl_2O_4 , reportada a estos valores según trabajos anteriores [155,157,158]. Shimizu *et al.*, mencionaron que los catalizadores con mayores cargas de cobre debido al Cu, CuO, Cu_2O y CuAl_2O_4 pueden ser observadas. Pero, cuando la carga de cobre aumenta en cierta medida, la fase de CuAl_2O_4 desaparece de la superficie y prevalecen las fases de CuO/ Cu_2O . Sin embargo, las temperaturas de calcinación superiores a 500 °C alcanzan alta disponibilidad superficial en la formación de la fase de CuAl_2O_4 . De acuerdo con esto, la formación de la fase CuAl_2O_4 aparece debido a la baja carga y al proceso de calcinación a 500 °C. Además, confirma lo que el análisis de HRTEM mostró sobre la aparición de esta fase y que también fue deducido previamente por el modelo cinético de la

preparación del catalizador. Además, es posible que la fase de CuAl_2O_4 pueda promover la formación y crecimiento de las nanopartículas de cobre elementales durante la reducción del catalizador y podría conducir a una alta actividad catalítica debido a los sitios vacantes disponibles para las reacciones de oxidación [155,159].

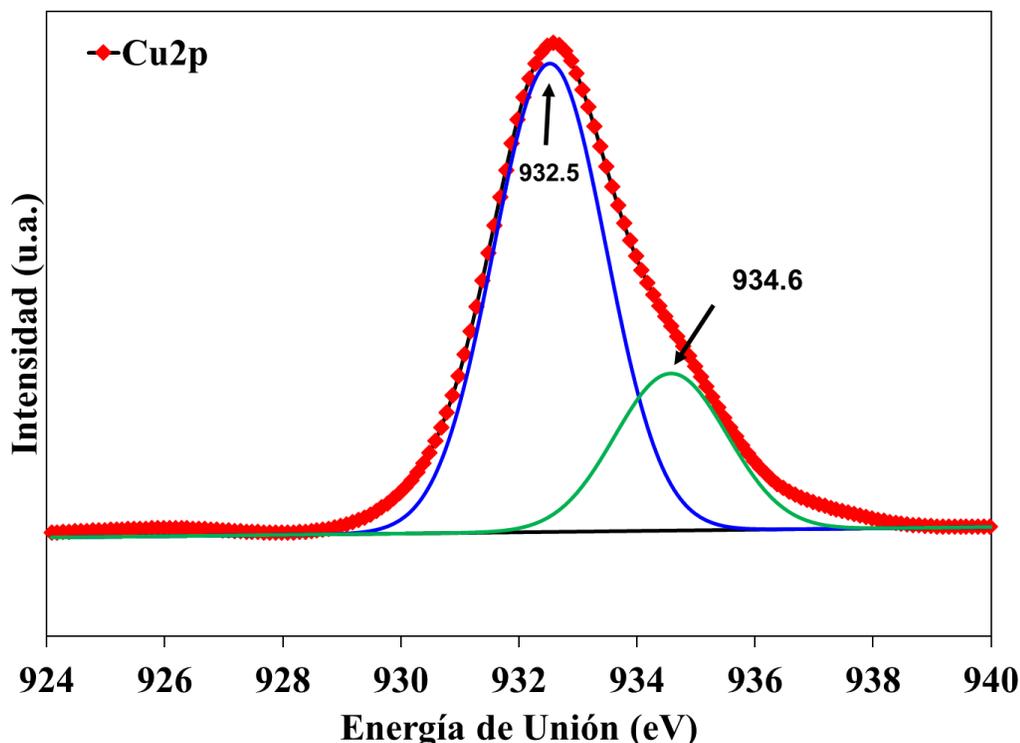


Figura 34. Espectros XPS de alta resolución Cu 2p del catalizador $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1.8. Pruebas de actividad a partir de alcoholes individuales

La Figura 35 muestra las pruebas de actividad midiendo el rendimiento y variando el tiempo y la concentración de catalizador para alcoholes individuales (metanol y etanol), con el propósito de observar por separado el comportamiento de oxidación de cada alcohol con cada sistema de reacción (catalítico y fotocatalítico). Se puede observar que el comportamiento de la reacción para la oxidación fotocatalítica donde se varía el tiempo (Fig. 35a) y la concentración del

catalizador (Fig. 35b) es similar debido a los mecanismos de reacción en los que, para ambos casos, los alcoholes (metanol y etanol) se convierten en ácidos carboxílicos donde se nota una diferencia significativa entre ambas oxidaciones de alcohol. Aunque, se observa un alto rendimiento para cada reacción. Para la oxidación fotocatalítica, se observa un mayor rendimiento hacia la formación de ácido fórmico a partir de la oxidación del metanol (Fig. 35a y b), y para la oxidación catalítica, un rendimiento mayor hacia la formación de ácido acético a partir de la oxidación del etanol (Fig. 35c y d).

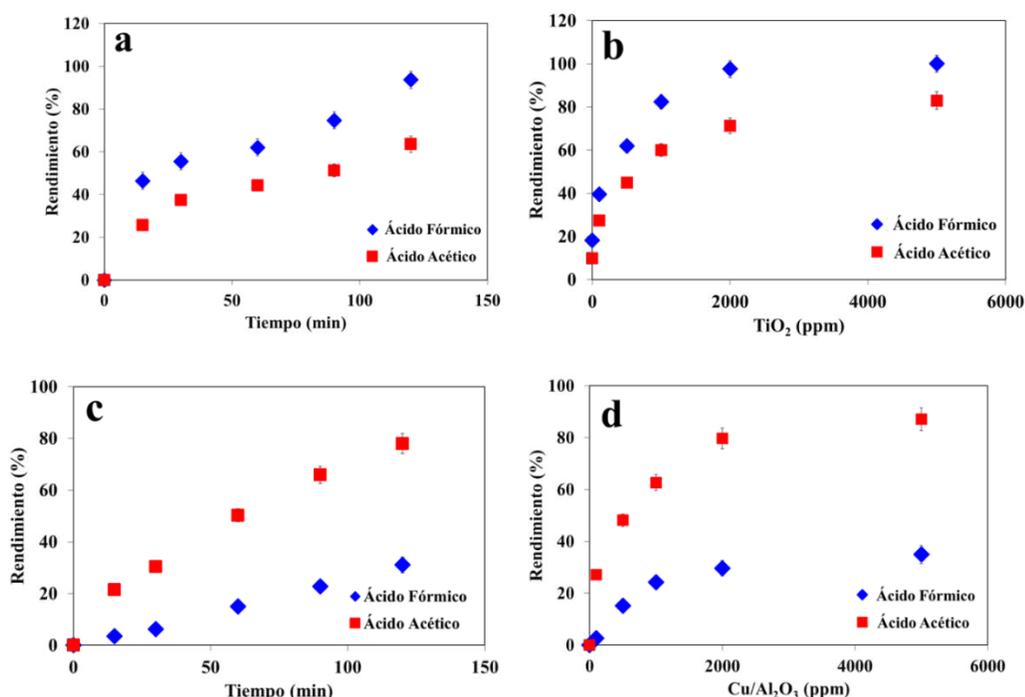


Figura 35. Pruebas de rendimiento de ácido fórmico formado del metanol y ácido acético formado del etanol, donde: (a) reacción fotocatalítica variando el tiempo con 25 mg de TiO₂, (b) reacción fotocatalítica variando la concentración de TiO₂ a 1 h de reacción, (c) reacción catalítica variando el tiempo con 25 mg de Cu/γ-Al₂O₃ y (d) reacción catalítica variando la concentración de Cu/γ-Al₂O₃ a 1 h de reacción. La concentración de metanol fue de 0.25% vol. y la concentración de etanol fue de 25% vol. Todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente

Sobre esto, Bilkova *et al.*, desarrollaron un método catalítico para la oxidación selectiva de alcoholes, diseñando catalizadores soportados sobre espumas celulares mesoestructuradas (MCF, por sus siglas en inglés). Mencionaron que la estructura porosa ordenada de MCF es conveniente para la difusión de reactivos y productos, mientras que una gran área de superficie permite la introducción de centros metálicos activos con alta dispersión. [29,160]. De esta manera, este comportamiento puede atribuirse a las propiedades de textura del catalizador durante la reacción y las interacciones entre el soporte de los agentes y el soporte de metal [24,161], en el cual, este estudio permitió ver que hay un mejor desempeño hacia la oxidación del metanol. cuando se usa TiO_2 como fotocatalizador (Fig. 35a y b), y un mejor desempeño hacia la oxidación de etanol cuando se usa $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador (Fig. 35c y d). Al parecer, el fotocatalizador de TiO_2 es un mejor material para determinar el metanol a partir de bebidas alcohólicas.

Tabla 6. Pruebas de blancos variando las especies catalíticas y fotocatalíticas que intervienen en la reacción

Muestras ^a	Conversión (%) ^b	
	$\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2
MetOH + Cat	1.07 ± 0.06	5.33 ± 0.02
MetOH + Ox	5.13 ± 0.03	5.13 ± 0.03
MetOH + Cat + Ox	48.07 ± 0.02	25.37 ± 0.03
MetOH + UV	0.00	0.00
MetOH + Cat + UV	0.00	25.42 ± 0.03
MetOH + Ox + UV	7.17 ± 0.04	7.17 ± 0.04
MetOH + Cat + Ox + UV	0.00	98.17 ± 0.02

^a Condiciones de reacción: 200 μL de metanol 0.25 % vol., 25 mg de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reacción catalítica y 25 mg TiO_2 para la reacción fotocatalítica, 300 μL de *t*-BuOOH en decano 5 M a 1 h de reacción y temperatura ambiente.

^b Medido por electroforesis capilar.

MetOH = Metanol, Cat = Catalizador, Ox = Tert-butil hidroperóxido, UV = Luz Ultravioleta

En la Tabla 6 se muestran las mejores condiciones para la oxidación catalítica del metanol durante 1 h de reacción y a temperatura ambiente, que ocurre cuando el alcohol, el oxidante y el catalizador se agregan simultáneamente, mostrando una conversión baja del 25%. Sin embargo, para la oxidación fotocatalítica de metanol, en las mismas condiciones, cuando se agregan simultáneamente alcohol, oxidante, catalizador y luz ultravioleta, se obtiene un valor de conversión más alto (98%). Demostrando que el método fotocatalítico es mejor para determinar el metanol, debido a su trayectoria de oxidación hacia la formación de ácido fórmico es más selectivo que el método catalítico.

4.1.9. Pruebas de actividad a partir de la mezcla de alcoholes

La Figura 36 muestra pruebas de rendimiento de reacciones catalíticas y fotocatalíticas variando la concentración de metanol y etanol en solución. Analizando la oxidación fotocatalítica (Figura 36a), nuevamente, se observa un mejor desempeño hacia la oxidación del metanol, con una diferencia entre sus rendimientos de aproximadamente el 60%. Ji Qi *et al.*, desarrollaron un método catalítico para la oxidación de alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol). En ese trabajo, se presentaron catalizadores activos hacia la oxidación del metanol más que el etanol. Este tipo de actividad se atribuyó a las interacciones entre el alcohol y el catalizador, debidos a las propiedades texturales de este último, ya que puede escindir el enlace C-C de la cadena larga de los alcoholes, proporcionando una alta actividad en la oxidación de alcoholes de cadena más corta [24]. Según esto, explicaron que, debido a las propiedades texturales del soporte, puede tener una interacción física con alcoholes de cadena larga que los escinden o “ocultan” y son más activos con alcoholes de cadena más corta. En este caso, se asumió el mismo comportamiento a la oxidación fotocatalítica, en la que, debido a la baja área de superficie y la alta porosidad, los alcoholes de cadena larga (etanol, que es la especie en mayor concentración) se saturan fácilmente en los poros de TiO₂, y el metanol (la especie en concentración más

baja) a los sitios activos de TiO_2 donde ocurre el fenómeno de foto–excitación del semiconductor (Figura 38a). Por lo tanto, la mezcla M1 obtuvo el valor de rendimiento más alto (casi el 100%) hacia el ácido fórmico porque contiene la concentración más baja de metanol en la mezcla (0.25 %v). Otros trabajos muestran la oxidación parcial fotocatalítica del etanol con condiciones similares y un alto rendimiento, donde los catalizadores RuO_x (8% en peso) [162] y los catalizadores VO_x (11% en peso) [163] soportados en polvos de nano– TiO_2 . Estos trabajos muestran una mejor dispersión de la fase activa, donde, tal vez, la alta cantidad de ellos en el soporte podría llenar los poros de los aglomerados formados en el soporte, permitiendo que las moléculas de etanol sean oxidadas por fenómenos fotocatalíticos.

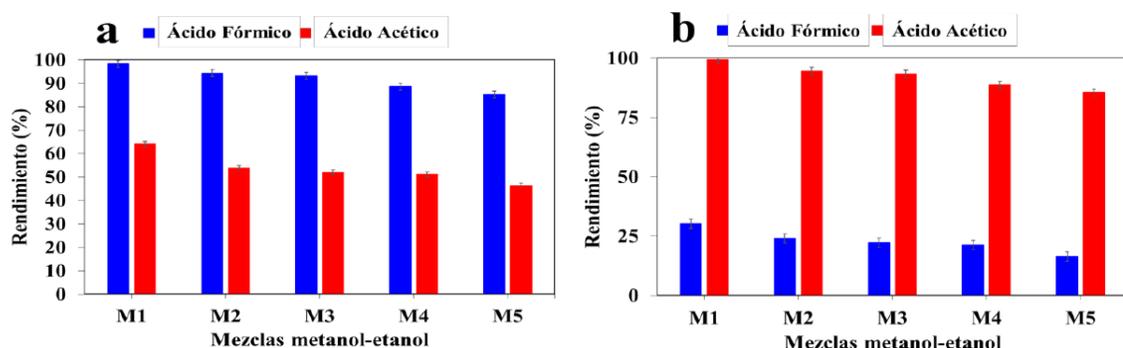


Figura 36. Rendimiento de oxidaciones catalíticas y fotocatalítica a diferentes concentraciones de mezcla de alcoholes, donde: (a) oxidación fotocatalítica y (b) oxidación catalítica. Las proporciones de mezclas de metanol–etanol en %volumen fueron: M1 (1:100), M2 (1:75), M3 (1:66.7), M4 (1:62.5) y M5 (1:50). Tiempo de reacción: 1 h a temperatura ambiente.

Respecto a la oxidación catalítica, al analizar la Figura 36b, se observa un mejor desempeño hacia la oxidación del etanol con una diferencia entre sus rendimientos de aproximadamente el 70%. Andrushkevich *et al.*, informó de un comportamiento similar, donde demostraron la influencia de diversos materiales de soporte (sílice, alúmina, zirconia y titania) sobre la oxidación selectiva del etanol sobre los catalizadores basados en vanadio. Se demostró que la actividad y la distribución de la fase activa dependen en gran medida del material de

soporte, que determina la estructura de las especies metálicas soportadas. En ese trabajo, explicaron que la oxidación del etanol a ácido acético procede de intermediarios de acetaldehído que se convierten en especies de acetato. Bajo ciertas condiciones, las especies de acetato se descomponen para formar ácido acético. La formación y desorción del ácido acético se produce solo en presencia de O_2 porque la reducción del catalizador estabiliza los complejos de acetato de superficie [65]. De acuerdo con esto, se supone que las moléculas de metanol y etanol se convierten en especies de aldehídos en primer lugar (Figura 38b). Entonces, se supone que solo el acetaldehído adsorbido reacciona con los átomos de oxígeno de la red para formar especies de acetato adsorbidas, donde la fase de $CuAl_2O_4$ podría haber participado como fase activa debido a los sitios libres disponibles para reacciones de oxidación [159], que se detectaron a 1540 cm^{-1} (ν (CCO) del grupo acetato) por FTIR (Figura 37) durante la oxidación del etanol, y después se descomponen para formar ácido acético (Figura 38c). Para el metanol, este mecanismo no es favorecido, debido a las moléculas de formaldehído, los intermediarios no pueden formar especies de formato, que no serían químicamente estables cuando se requiere un proceso de desprotonación para descomponerlos, como ocurre con el acetaldehído. Por lo tanto, el catalizador tuvo un mejor desempeño hacia la oxidación del etanol, donde, de manera similar, la mezcla M1 obtuvo el valor de rendimiento más alto (casi el 100%) hacia el ácido acético porque contiene la concentración más baja de etanol en la mezcla (50 %vol.). Por otro lado, se puede suponer que el formaldehído formado por el primer mecanismo (Figura 38b) se oxida a ácido fórmico por el exceso de *t*-BuOOH, pero esta oxidación ocurre en menor proporción que el mecanismo que se muestra en la Figura 38c.

La Figura 37 muestra el análisis FTIR del catalizador de $Cu/\gamma-Al_2O_3$ fresco y usado. Ambos catalizadores muestran una banda ancha de 3485 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo de las moléculas de agua [81,124]. La banda a 2300 cm^{-1} se asigna al CO_2 en la atmósfera [96]. La banda a 1540 cm^{-1} observada en el catalizador gastado

corresponde a las vibraciones de estiramiento de las especies de acetato adsorbido (CCO) del acetaldehído formado [65]. Las bandas en las áreas de 1900 y 2000 cm^{-1} pueden ser atribuida a CO enlazado al Cu [160]. Las bandas a 1100 y 1200 cm^{-1} se asignan al estiramiento del Al–O octaédrico y la banda a 800 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del Al–O tetraédrico [63,164]. El pequeño cambio para el caso de las bandas entre 1100 y 1200 cm^{-1} y 1900 y 2000 cm^{-1} probablemente se deba a diferentes cargas de catalizador en peso durante el análisis [165,166]. Es interesante observar que el catalizador gastado tiene una banda más intensa a 800 cm^{-1} , y es por eso que entre 750 y 800 cm^{-1} también aparecen especies Cu–oxo [63]. La Tabla 4 muestra y cuantifica la formación de los principales productos y subproductos a través de la conversión y la selectividad de cada mezcla, preparada para la reacción fotocatalítica y para la catalítica.

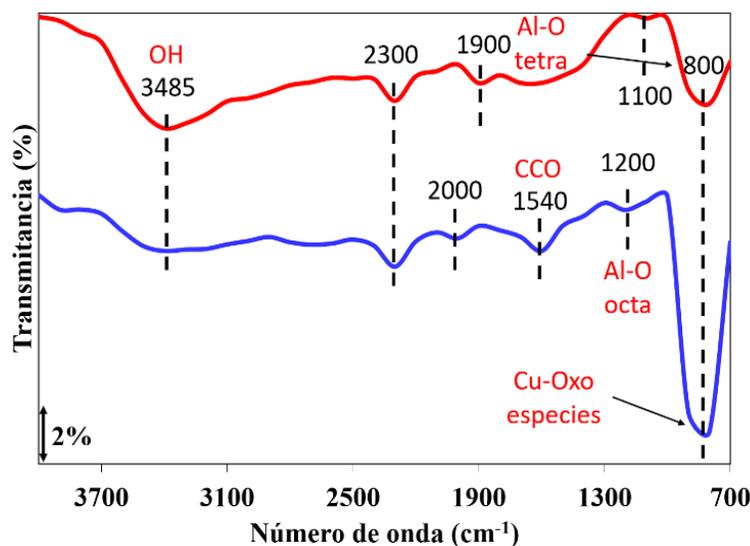


Figura 37. Espectros FTIR del catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃ fresco (línea roja) y usado (línea azul) después de 1 h de reacción y secado a 150 °C.

Como se ha comentado, la Tabla 4 confirma el comportamiento de las reacciones fotocatalíticas y catalíticas, donde se puede observar que para el caso de reacción fotocatalítica cada una de las mezclas oxidadas tiene una mayor conversión hacia la oxidación del metanol en lugar del etanol. Eso también se observa que los productos generados son altamente selectivos a la formación de

ácido carboxílico (ácido fórmico a partir de metanol y ácido acético a partir de etanol) con trazas insignificantes de aldehídos formados. Esto indica que, en la oxidación fotocatalítica, el alcohol que reacciona se oxida directamente en especies de ácidos carboxílicos. Por otro lado, en el caso de la reacción catalítica (con catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), se observó una mayor conversión en la oxidación de etanol en lugar de metanol, donde el etanol convertido fue altamente selectivo hacia la formación de ácido acético con pequeñas trazas de acetaldehído formado. La oxidación del metanol tuvo una mayor selectividad hacia la formación de ácido fórmico, siendo las especies de formaldehído las de segunda mayor selectividad. Esto indica que en la oxidación catalítica el alcohol que reacciona es primeramente oxidado en especies de aldehídos y luego en especies de ácidos carboxílicos. Por el contrario, según el balance realizado (carbono orgánico total, TOC), no hubo cantidades significativas que pudieran haberse mineralizado (CO_2 , etc.). Esto coincide favorablemente con los mecanismos de reacción propuestos para cada caso en la Sección 4.1.10.

Table 4. Oxidación catalítica y fotocatalítica de las mezclas metanol–etanol

Reacción Fotocatalítica ^a						
Mezcla	Sustratos	Conv. ^b (%)	Selectividad (%) ^b			
			Formal– dehído	Acetal– dehído	Ácido Fórmico	Ácido Acético
M1	MetOH	98.29	0.0089	—	99.99	—
	EtOH	64.07	—	0.0095	—	99.98
M2	MetOH	94.40	0.0088	—	99.99	—
	EtOH	53.90	—	0.0094	—	99.98
M3	MetOH	93.17	0.0088	—	99.99	—
	EtOH	52.05	—	0.0095	—	99.98
M4	MetOH	88.56	0.0094	—	99.99	—
	EtOH	51.22	—	0.0098	—	99.98
M5	MetOH	85.30	0.0093	—	99.99	—
	EtOH	46.77	—	0.0099	—	99.99

Reacción Catalítica ^a						
Mezcla	Sustratos	Conv. ^b (%)	Selectividad (%) ^b			
			Formal- dehído	Acetal- dehído	Ácido Fórmico	Ácido Acético
M1	MetOH	48.92	34.41	—	61.51	—
	EtOH	99.18	—	1.17	—	98.86
M2	MetOH	40.05	37.78	—	60.11	—
	EtOH	95.19	—	1.19	—	98.83
M3	MetOH	37.77	40.98	—	58.92	—
	EtOH	94.16	—	1.20	—	98.81
M4	MetOH	37.12	41.94	—	57.98	—
	EtOH	88.68	—	1.22	—	98.80
M5	MetOH	29.39	42.96	—	56.94	—
	EtOH	85.60	—	0.0071	—	99.99

^a Condición de reacción: 200 μ L de la mezcla metanol–etanol donde, en %vol.: M1 (1:100), M2 (1:75), M3 (1:66.7), M4 (1:62.5) and M5 (1:50), 25 mg de Cu/ γ -Al₂O₃ para la reacción catalítica y 25 mg TiO₂ para la reacción fotocatalítica, 300 μ L de *t*-BuOOH en decano 5 M a 1 h de reacción y temperatura ambiente.

^b Medido por cromatografía de gases.

MetOH = Metanol, EtOH = Etanol.

4.1.10. Mecanismos de reacción propuestos

En la Figura 38, se muestran los mecanismos de reacción de acuerdo con la Tabla 4. Para el mecanismo fotocatalítico (Figura 38a), en un primer paso el *t*-BuOOH se descompone en oxígeno molecular y alcohol terbutílico (*t*-BuOH, paso 1). Luego, el oxígeno molecular recibe un electrón de la banda de conducción para formar el anión radical superóxido (paso 2). Después, el intervalo de la banda de valencia toma un electrón del alcohol para formar un catión radical en el carbono que se une al grupo OH⁻ (paso 3). Finalmente, el anión radical superóxido reacciona con el radical catiónico formado en el paso 3 para formar el correspondiente ácido carboxílico [139,152]. Para el mecanismo catalítico, la oxidación de alcoholes a aldehído se muestra en Figura 38b. El

alcohol se adsorbe intacto en los sitios ácido–base de los catalizadores de Cu y además se puede disociar para formar especies de alcóxido adsorbidas y grupos OH^- [139]. La quimisorción del alcohol es un proceso heterolítico, durante el cual, el protón del grupo hidroxilo del alcohol se transfiere al átomo de oxígeno unido al cobre (paso 1) [139]. El aldehído se forma en una etapa posterior a través de una transferencia de un protón desde el grupo CH_2 al catalizador, que se acompaña de la reducción parcial de un átomo de cobre adyacente (paso 2). El grupo OH^- finalmente se recombina con otro OH^- para formar especies de H_2O y aluminio–oxígeno (paso 3) [152]. El aldehído adsorbido puede desorberse como producto. El ciclo catalítico se completa con una etapa de reoxidación causada por $t\text{-BuOOH}$, donde en la superficie del catalizador se descompone formando O_2 requerido para la oxidación y formación $t\text{-BuOH}$. El cual, es bien sabido que los alcoholes terciarios no se oxidan porque tienen impedimento estérico [68,69,167]. Sobre esta base, se supone que la formación $t\text{-BuOH}$ no sufre oxidación por ser un alcohol terciario.

El mecanismo propuesto para la oxidación del etanol hacia el ácido acético se muestra en la Figura 38c. La oxidación de etanol a ácido acético se realiza a través de intermediarios de acetaldehído que se convierten en acetatos específicos (paso 1). El acetaldehído adsorbido reacciona con los átomos de oxígeno de la red para formar especies de acetato adsorbidas (paso 2). Bajo ciertas condiciones, las especies de acetatos se descomponen en ácido acético (paso 3). Este proceso es acompañado por la formación de vacante de oxígeno. Eso significa que la formación y desorción de ácido acético no se producen en el catalizador reducido debido a una alta estabilidad de las especies de acetato. Al menos, la oxidación parcial del catalizador es necesaria para la formación de ácido acético (paso 4). Es importante mencionar que el efecto del soporte en la oxidación del metanol y el etanol es un fenómeno complejo [139,153].

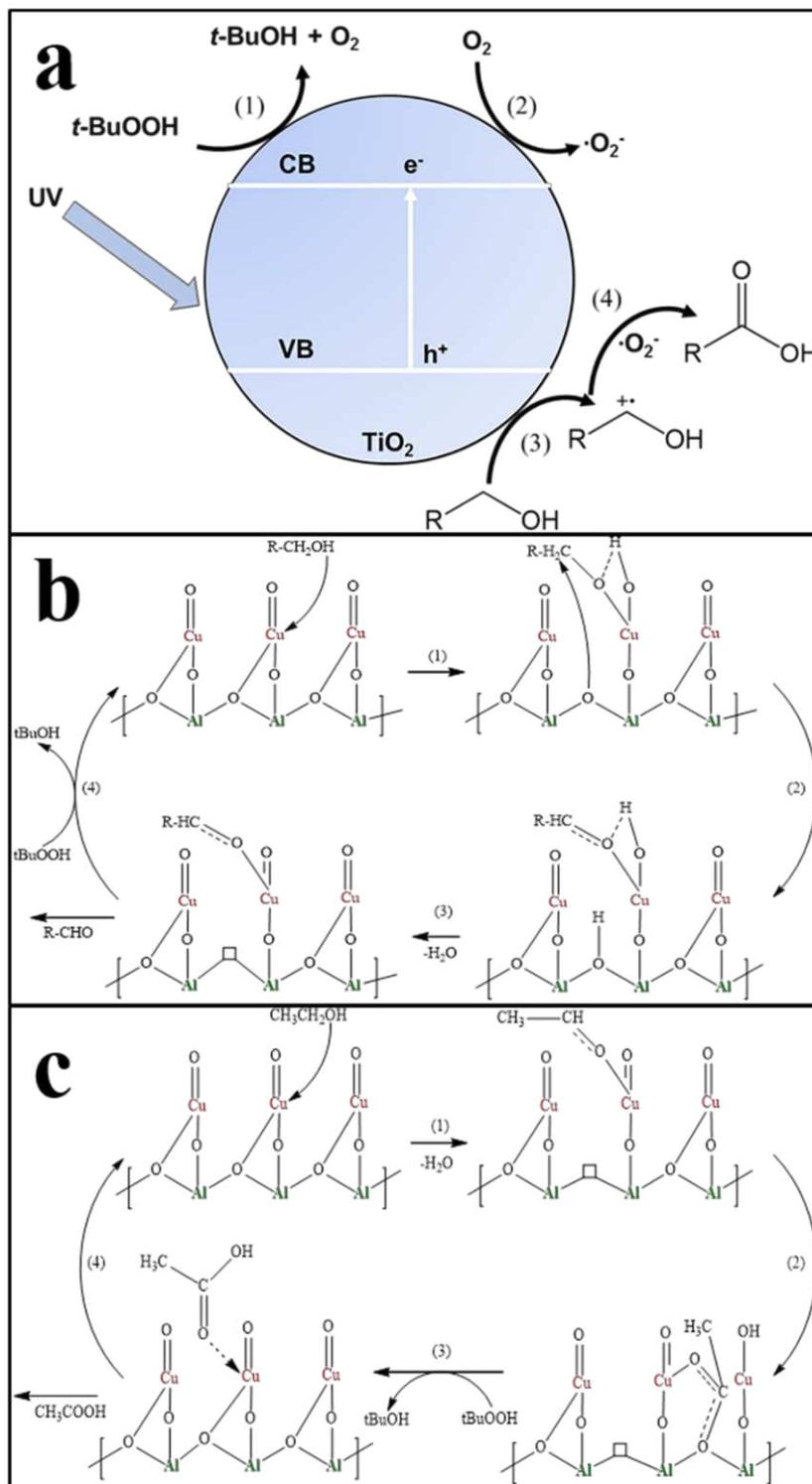


Figura 38. Mecanismo de reacción propuesto para (a) oxidación fotocatalítica, (b) oxidación catalítica de las especies de aldehído intermediarias, y (c) oxidación catalítica de etanol hacia ácido acético

4.2. Resultados Fase II: Oxidación de mezclas metanol-etanol sobre catalizadores de Pd y Pt

4.2.1. Caracterización de los soportes por DRX

En la Figura 39 se presenta el patrón de difracción de rayos X de los soportes comerciales (γ - Al_2O_3 y ZSM-5) y los sintetizados por tratamiento hidrotérmico (SBA-15 y FAU-Y). En la Figura 39a se muestra el patrón de difracción de la γ - Al_2O_3 comercial, cuyos picos corresponden debidamente a los reportados de la fase cristalina γ - Al_2O_3 en la ficha del JCPDS 00-029-0063, cuyo arreglo es cúbico centrado en las caras. Por su parte, en la Figura 39b se muestra el patrón de difracción a bajo ángulo del SBA-15 sintetizada a 550 °C, el cual muestra una reflexión a 0.6° con un pico ancho, característico de este material de acuerdo a su ficha JCPDS 01-035-1249, debido a su baja cristalinidad y mesoestructura.

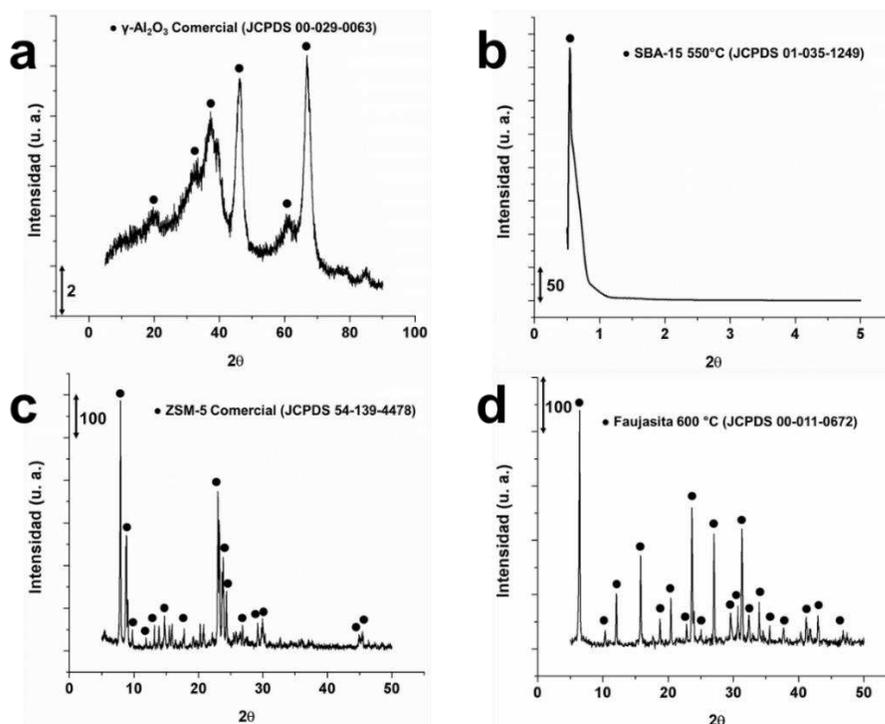


Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de: a) γ - Al_2O_3 comercial, b) SBA-15 sintético, c) ZSM-5 comercial y d) Faujasita Y sintética

También, en la Figura 39c se muestra el patrón de difracción de la zeolita ZSM-5 comercial que muestra picos de cristalinidad que coinciden con los reportados en su ficha JCPDS 54-139-4478 correspondiente a la fase cristalina silicato de aluminio y sodio hidratado. Finalmente, en la Figura 39d se muestra el patrón de difracción de la zeolita faujasita Y sintetizado a 550 °C, el cual también muestra picos de difracción que coinciden a los reportados en la ficha JCPDS 00-011-0672, lo que demuestra la formación de esta fase durante su síntesis. Como se puede observar las zeolitas FAU-Y u ZSM-5 poseen una alta cristalinidad en comparación a los otros soportes, pudiendo ser fases más aptas para la síntesis de impregnación con metales, lo cual pudiera mejorar la actividad catalítica en estos materiales [127].

4.2.2. Caracterización de los soportes por TGA

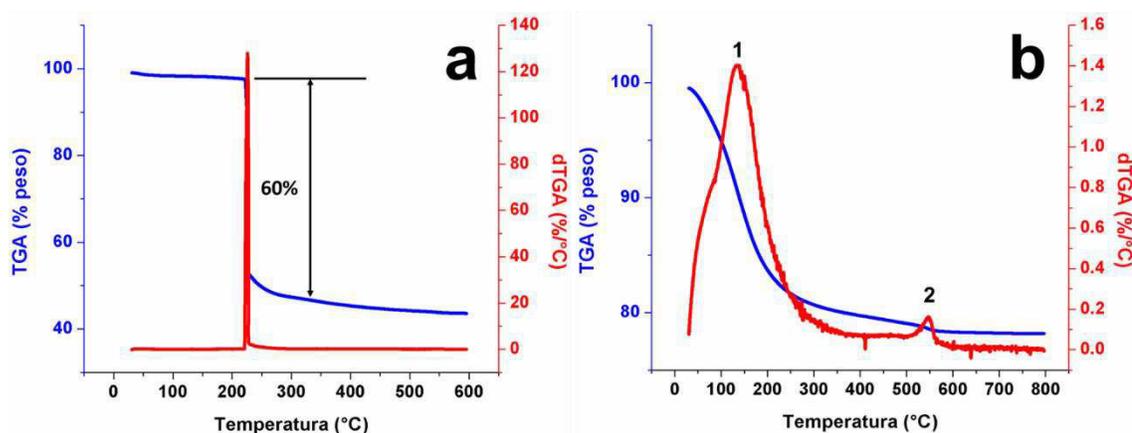


Figura 40. Termogramas de: a) SBA-15 y b) FAU-Y

Los soportes sintetizados fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), como se puede mostrar en la Figura 40, para la conocer los eventos térmicos a los que son sometidos los xerogeles durante la síntesis del material. En la Figura 40a se muestra el termograma por TGA del SBA-15 donde se puede evidenciar la presencia de un evento térmico entre 215 y 220 °C con una pérdida de peso del 60% debido a la descomposición de la plantilla empleada en la síntesis de este material [79]. Por

otro lado, en la Figura 40b se observa el termograma de la FAU–Y, donde se aprecian 2 eventos térmicos. El primero entre 50 y 250 °C con una pérdida de peso de 19% aproximadamente debido a la remoción de agua fisisorbida en el material. El segundo entre 520 y 540 °C con una pérdida de peso de 3% aproximadamente debido a la descomposición de compuestos orgánicos formados durante la síntesis [127]. Debido a esto, la temperatura de calcinación seleccionada para la FAU–Y fue de 600 °C.

4.2.3. Caracterización de los soportes por fisisorción de N₂

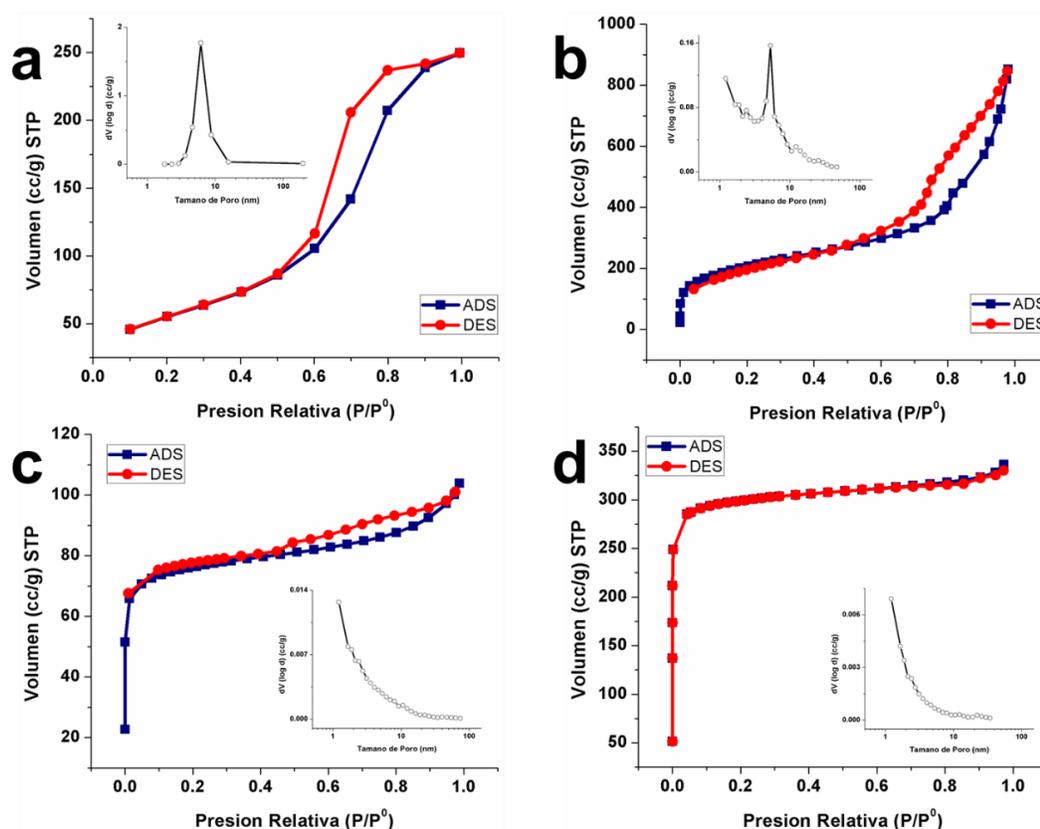


Figura 41. Isothermas de adsorción–desorción y distribución de tamaño de poro de: a) γ -Al₂O₃ comercial, b) SBA-15 sintético, c) ZSM-5 comercial y d) Faujasita Y sintética

La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro

están fuertemente influenciadas por su tamaño. En la Figura 41 se muestran las isotermas de adsorción–desorción de los catalizadores objeto de estudio, así como las distribuciones de tamaño de poro, identificados de acuerdo a la clasificación admitida por la IUPAC [168].

La Figura 41a y b muestran que la γ -Al₂O₃ y la SBA–15 presentan isotermas de tipo IV, asociadas con el fenómeno de la condensación capilar y nos sugiere un material mesoporoso, característico de estos materiales, y además de la presencia de ciclos de histéresis. Por su parte, la Figura 41c y d muestran que la ZSM–5 y la FAU–Y presentan isotermas de tipo I, ya que la adsorción tiene lugar a presiones relativas muy bajas debido a la fuerte interacción entre las paredes de los poros y el adsorbato, característico de los materiales zeolíticos [117].

En este sentido, las isotermas de desorción para la γ -Al₂O₃ y la SBA–15 forman un amplio ciclo de histéresis tipo H1 característico de ambos materiales [79,80]. Las histéresis tipo H1, se caracterizan porque las ramas de adsorción y desorción tienen pendientes muy pronunciadas a presiones relativas intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a sólidos que consisten en partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o hechos por agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales, donde los poros pueden tener tamaño y forma uniformes [152]. Por su parte, las isotermas de desorción para la ZSM–5 y la FAU–Y forman un amplio ciclo de histéresis tipo H4 característico también de ambos materiales [127,128]. Los ciclos de histéresis tipo H3 tienen geometrías de capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas o capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos con tamaño y/o forma uniforme debido a la gran cantidad de microporos presentes [98]. La microporosidad encontrada en las zeolitas pudiera jugar un rol importante en la síntesis actividad de los catalizadores preparados a partir de estas, ya que como se mencionó anteriormente han sido materiales usados como tamices moleculares que tienden a modificar la dispersión y el

tamaño de partícula de la fase activa, disponiendo efectivamente los sitios para un mejoramiento en la actividad.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77.4 K se utilizaron para calcular el área superficial, mediante el método de multipunto BET (Brunauer–Emmet–Teller), y el volumen y tamaño de poro por el método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) para los materiales mesoporosos como la γ -Al₂O₃ y la SBA–15. Para el caso de los materiales microporosos como las zeolitas FAU–Y y ZMS–5 se empleó el método *t*-plot. Los resultados para los diferentes soportes empleados en este trabajo se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades texturales de los soportes en estudio

Soporte	A (m ² /g)	Dp (nm)	Vp (cm ³ /g)	IUPAC
γ -Al ₂ O ₃	199.1	6.12	0.40	Mesoporo
SBA–15	713.9	5.29	1.16	Mesoporo
FAU–Y	623.2	1.16	0.38	Microporo
ZMS–5	231.6	1.21	0.16	Microporo

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 7, los soportes sintetizados por tratamiento hidrotérmico presentan mayor área superficial y volumen de poro que los soportes comerciales, lo cual se ha demostrado que favorece la actividad catalítica debido a la alta dispersión que se logra de la fase activa [169,170]. Por otro lado, también se puede observar que la clasificación de la IUPAC coincide para la categorización de estos materiales, ya que la γ -Al₂O₃ y la SBA–15 presentan diámetros de poro en el orden de materiales mesoporosos, mientras que las zeolitas de este trabajo presentan diámetros de poro en el orden de materiales microporosos. Esta variación de diferentes tipos de soportes obtenidos es deseada para el desarrollo de este trabajo de acuerdo

con lo mostrado por la investigación realizada por Socas–Rodríguez *et al.* (2016), donde muestran el interés científico de los materiales micro y mesoporosos debido a sus propiedades inherentes, ya que se utilizan actualmente como sorbentes en la extracción y la remoción de contaminantes por sus diferencias de tamaño de partícula. Además, la superficie de los estos materiales es sintonizable y, como resultado, pueden ser convenientemente funcionalizados, agregado o unido a otros soportes que aumentan su uso potencial como catalizadores [61].

4.2.4. Caracterización de los catalizadores por SEM/EDS

Los resultados de la caracterización (morfología, dispersión por mapeo y análisis cualitativo de los diferentes catalizadores) en el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) acoplado con un detector de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), muestran cómo el método de preparación del catalizador le confiere las características morfológicas que influyen en su desempeño de acuerdo con las propiedades texturales del material. La Figura 42 muestra las micrográficas a un mismo aumento (1000x) de los catalizadores mesoporosos, así como la dispersión por mapeo de la fase activa Pt y Pd en cada caso y el análisis EDS de cada uno de los elementos presentes en el mismo.

Las Figuras 42a y b muestran partículas aglomeradas del catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pd/ γ -Al₂O₃ respectivamente con una variedad de tamaños de grano de la partícula, un rango de tamaño de partícula entre 5 a 30 μ m y una morfología no definida o amorfa, que es característica en los soportes de alúmina [151]. La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X permitió ver la composición química de las muestras a aproximadamente 0.95 y 11.5 keV donde se muestra la presencia de Pt (Figura 42a) y Pd (Figura 42d) en la superficie del soporte, lo que indica que estos metales se depositaron en la superficie de la alúmina. Del mismo modo, se muestran las dispersiones de Pt y Pd en la superficie, que se verifica mediante el análisis elemental de los resultados de EDS, que muestran

valores de 0.86 % en peso para el Pt y 0.89 % en peso, presentando una buena dispersión de Pt y Pd para la zona de mapeo del catalizador. Por su parte, las Figuras 42c y d muestran partículas esféricas aglomeradas del catalizador de Pt/SBA-15 y Pd/SBA-15 respectivamente con diferentes tamaños de grano de la partícula, con un tamaño de partícula entre 3 y 15 μm y una morfología definida, que es característica en los soportes de SBA-15 [79]. De igual forma, el análisis EDS identificó la presencia de Pt y Pd en la superficie del soporte. Lo interesante se observa en las dispersiones de Pt y Pd en la superficie, ya que el análisis elemental de los resultados de EDS muestra valores de 0.67 % en peso para el Pt y 0.91 % en peso para el Pd. Donde se observa que el contenido de Pt fue menor al de Pd para la zona de mapeo del catalizador, mostrando una baja dispersión de Pt que de Pd. Es importante mencionar que de varias micrografías tomadas en el catalizador de Pt/SBA-15 se observó el mismo comportamiento.

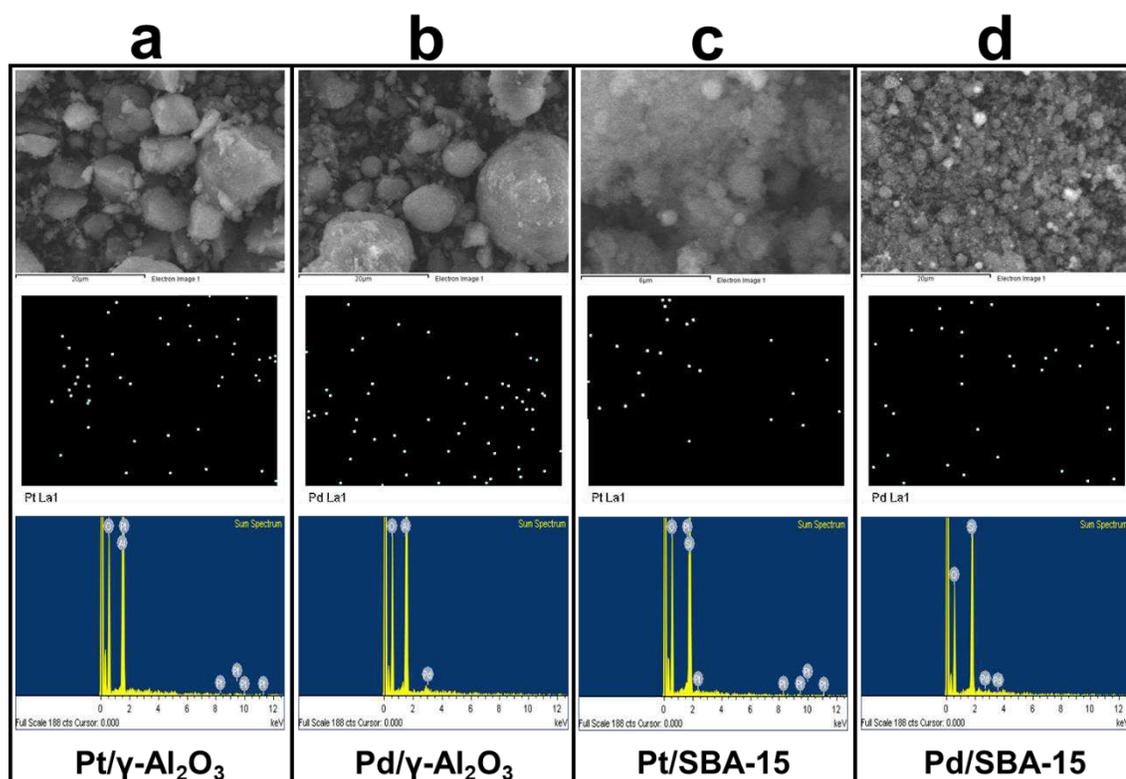


Figura 42. Micrografías a X1000 y análisis EDS de los catalizadores: a) Pt/γ-Al₂O₃, b) Pd/γ-Al₂O₃, c) Pt/SBA-15 y d) Pd/SBA-15

Por otro lado, la Figura 43 muestra las micrografías a un mismo aumento (1000x) de los catalizadores microporosos, así como la dispersión por mapeo de la fase activa Pt y Pd en cada caso y el análisis EDS de cada uno de los elementos presentes en el mismo. Del mismo modo, las Figuras 43a y b muestran partículas aglomeradas del catalizador de Pt/ZSM-5 y Pd/ZSM-5 con diferentes tamaños de grano, con un tamaño promedio entre 8 y 25 μm y una morfología indefinida, la cual es característica de la ZSM-5 [128]. En este sentido, las Figuras 43c y d muestran pequeñas partículas aglomeradas del catalizador de Pt/FAU-Y y Pd/FAU-Y con diferentes tamaños de grano, con un tamaño promedio entre 0.5 y 2 μm y una morfología esférica, la cual es también característica de la FAU-Y [67]. De igual forma, el análisis EDS identificó la presencia de Pt y Pd en la superficie de los soportes (Figuras 43a-d). Pero, en las dispersiones de Pt y Pd sobre la superficie, se vuelve a observar el mismo comportamiento de los catalizadores soportados en SBA-15, ya que los resultados del análisis elemental de EDS muestran valores de 0.33 % en peso para el Pt y 0.89 % en peso para el Pd (Figuras 43a y 43b respectivamente) y valores de 0.37 % en peso para el Pt y 1.02 % en peso para el Pd (Figuras 43c y 43d respectivamente). Donde de nuevo se observa que la dispersión de Pt para ambos catalizadores fuese menor a la de Pd en la zona de mapeo tomada. También es importante mencionar que de varias micrografías tomadas a los catalizadores de Pt/ZSM-5 y Pt/FAU-Y se observó las partículas de Pt con poca dispersión en comparación a las del Pd.

En los trabajos desarrollados por Medina-Ramírez *et al.* (2018) y Ruiz-Camacho *et al.* (2019), donde sintetizan catalizadores de Pt, reportan que la porosidad del soporte modifica la dispersión de Pt y el tamaño de partícula [66,67]. Entonces, por ser las zeolitas microporosas, se podría suponer que debido a la interacción metal-soporte la mayoría de las partículas de Pt están alcanzando tamaños menores o iguales a 1 nm aproximadamente, donde posiblemente se estén ocultando en los poros del soporte y la sensibilidad del equipo no detecte tal tamaño de partícula, sino tamaños de partículas mayores,

como se muestra en un trabajo previo mencionado con el mismo equipo con tamaños de partículas entre 10 y 20 nm, donde se observa la dispersión de la fase activa [26]. Para el caso de la SBA-15, la pequeña disminución en el porcentaje en peso de Pt se podría atribuir al hecho de que es bien sabido que la SBA-15 posee una estructura de mesoporos interconectados con microporos [79], y esta microporosidad presente en el material pudo haber modificado en cierta parte la dispersión y el tamaño de partícula de Pt. No así para la γ -Al₂O₃, que es altamente mesoporosa, en ella la dispersión de Pt se asemejó a la del Pd. Lo que confirma lo reportado por los trabajos de los autores anteriormente mencionados.

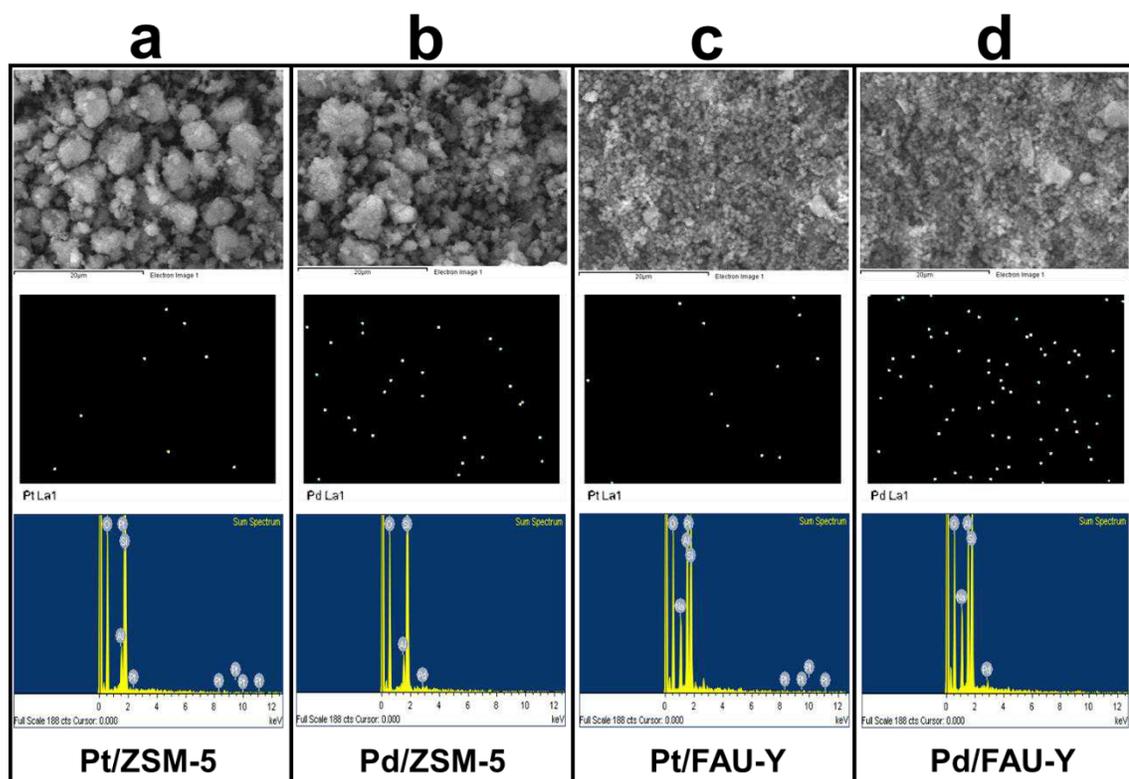


Figura 43. Micrografías a X1000 y análisis EDS de los catalizadores: a) Pt/ZSM-5, b) Pd/ZSM-5, c) Pt/FAU-Y y d) Pd/FAU-Y

4.2.5. Pruebas de actividad en el reactor por lotes

Como se mencionó en la sección 3.2.7, las pruebas de actividad en el reactor por lotes se llevaron a cabo en presencia de dos tipos de oxidantes por separados para analizar el efecto de cada uno como se muestra a continuación.

a. Pruebas de actividad con H₂O₂ como oxidante

La Figura 44 muestra las pruebas de actividad en el reactor por lotes en la conversión de metanol y etanol en mezcla para los ocho catalizadores sintetizados. Se puede observar que para el caso de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ la conversión en comparación fue la más baja, siendo oxidados ambos alcoholes por igual. En los demás catalizadores se comienza a observar un comportamiento interesante, ya que los catalizadores de Pd tienden a oxidar en una misma proporción al metanol y etanol mientras que los catalizadores de Pt muestran cierta competitividad en la oxidación de metanol sobre etanol, siendo el catalizador de Pt/FAU-Y el que mayor conversión muestra en la oxidación de metanol (99.15%) por encima de etanol (45.23%).

Ahora bien, en la literatura no se ha reportado este comportamiento en la actividad catalítica, aunque como se mencionó en el trabajo reportado de Bilkova *et al.*, la estructura porosa ordenada de ciertos materiales es conveniente para la difusión de reactivos y productos, mientras que una gran área superficial permite la introducción de centros metálicos activos con alta dispersión. Además, las propiedades texturales y superficiales de los materiales con microporosidad estructurada utilizados como soportes son altamente deseables para los procesos de oxidación de sustancias orgánicas, ya que pueden tomar algunas moléculas de forma selectiva y llevarlas a sitios activos, así como a otras sustancias no activas. Todo depende de la disposición de los sitios, la dispersión y el tamaño de las moléculas y los poros [29,160]. De acuerdo a esto, se podría suponer que el catalizador de Pt/FAU-Y está asumiendo un comportamiento de tamiz molecular, donde debido a su gran área superficial y a las propiedades texturales del soporte las partículas de Pt modifican su tamaño y dispersión

durante la síntesis y se depositan sobre los microporos del soporte, desde ahí actúan como sitios activos donde por diferencia de tamaño molecular las moléculas de metanol, con un tamaño promedio de 0.60 ± 0.02 nm [52], pueden entrar con facilidad al poro donde son oxidadas, mientras que las moléculas de etanol, con un tamaño promedio de 1.05 ± 0.02 nm [52], tienen menor posibilidad de entrar a los poros del soporte, siendo únicamente oxidados por las partículas de Pt que se encuentran en la superficie del soporte. Todo esto considerando también que el O_2 disociado tiene un radio atómico de 0.065 nm [68], que le permite adsorberse en cualquier sitio superficial del catalizador.

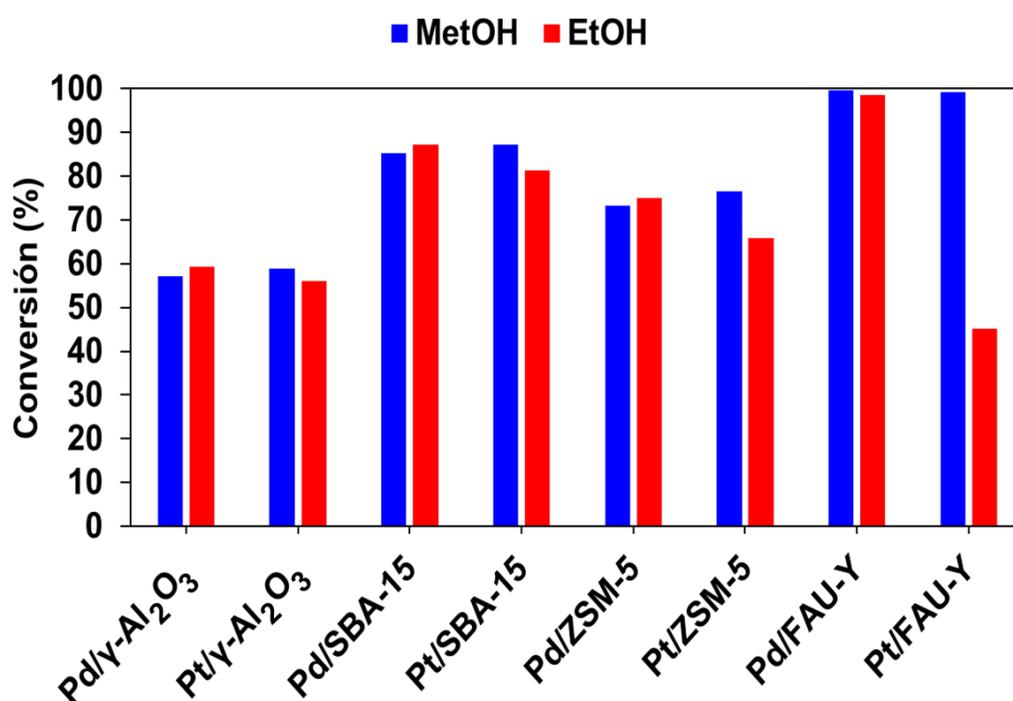


Figura 44. Pruebas de actividad en la conversión de metanol y etanol de los catalizadores de Pd y Pt soportados en los diferentes materiales con H_2O_2 como oxidante a temperatura ambiente y 1 h de reacción

Por otro lado, el antes mencionado trabajo de Ji Qi *et al.*, quienes trabajaron con catalizadores de Pd y Pt para la oxidación de alcoholes como metanol, etanol, etilenglicol y glicerol, presentaron catalizadores activos hacia la oxidación del metanol más que el etanol. Mencionan que este tipo de actividad

se atribuyó a las interacciones entre el alcohol y el catalizador, el cual debido a las propiedades texturales de este último, es decir, alta área superficial y porosidad, estabilidad estructural y de difusión, mejoran el transporte de masa del alcohol, además de que puede escindir el enlace C–C de la cadena larga de los alcoholes, proporcionando una alta actividad en la oxidación de alcoholes de cadena más corta [24]. De acuerdo con esto, pareciera que el catalizador de Pt/FAU–Y posee las propiedades texturales ideales (sección 4.2.7) que permiten el fácil transporte de masa de metanol por el catalizador, donde la dispersión y disposición de los sitios activos, el tamaño de los microporos y el transporte de masa de las moléculas de metanol coinciden adecuadamente para que el catalizador de Pt presente mejor desempeño hacia la oxidación de metanol, el alcohol de cadena más corta.

Por su parte, la Tabla 8 muestra los valores de selectividad de las especies formadas durante la oxidación con H₂O₂. En la misma se pueden observar las diferentes rutas de oxidación de los catalizadores, ya que los catalizadores de Pd suelen ser selectivos en su mayoría hacia la formación de CO₂ y ácidos orgánicos, pero también dejando trazas de formación de aldehídos. Mientras que los catalizadores de Pt fueron mayormente selectivos hacia la formación de CO₂, formando pequeñas trazas de aldehídos y ácidos orgánicos, mineralizando casi en su totalidad el alcohol que oxida. La formación de CO₂ fue encontrada realizando el análisis de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés).

Tabla 8. Valores de selectividad de las especies formadas en la oxidación con H₂O₂

Catalizador	Sustrato	Selectividad (%) ^a				
		Formal– dehído	Acetal– dehído	Ácido Fórmico	Ácido Acético	CO ₂
Pd/γ–Al ₂ O ₃	MetOH	2.69	—	35.39	—	61.92
	EtOH	—	3.16	—	36.47	60.37
	MetOH	0.01	—	0.03	—	99.96

Pt/ γ -Al ₂ O ₃	EtOH	—	0.02	—	0.04	99.94
Pd/SBA-15	MetOH	1.98	—	40.53	—	57.49
	EtOH	—	2.36	—	39.52	58.12
Pt/SBA-15	MetOH	0.01	—	0.02	—	99.97
	EtOH	—	0.02	—	0.03	99.95
Pd/ZSM-5	MetOH	1.05	—	38.42	—	60.53
	EtOH	—	2.54	—	41.87	55.59
Pt/ZSM-5	MetOH	0.05	—	0.09	—	99.86
	EtOH	—	0.02	—	0.06	99.92
Pd/FAU-Y	MetOH	2.01	—	33.69	—	64.30
	EtOH	—	1.57	—	35.58	62.85
Pt/FAU-Y	MetOH	0.04	—	0.07	—	99.89
	EtOH	—	0.04	—	0.08	99.88

Condiciones de reacción: Solución acuosa de 20 mL con concentración equimolar metanol-etanol 0.1 M, 100 mg de catalizador en cada caso, 1 h de reacción y a temperatura ambiente.

^a Medido por cromatografía de gases.

MetOH = Metanol, EtOH = Etanol.

b. Pruebas de actividad con O₂ molecular como oxidante

En comparación, la Figura 45 muestra las pruebas de actividad en la conversión de metanol y etanol en mezcla para los ocho catalizadores empleados usando O₂ molecular como oxidante. Dicho oxidante se empleó para observar su efecto en la oxidación catalítica, ya que el tipo de reactor en continuo está diseñado para emplear un oxidante en fase gaseosa. Se puede observar un comportamiento similar sobre la actividad de estos catalizadores durante las pruebas de oxidación, donde el catalizador de Pd suele convertir al metanol y etanol en iguales proporciones, mientras que el catalizador de Pt en los soportes microporosos tiende a oxidar preferentemente al metanol sobre el etanol. La diferencia principal que se puede ver en comparación a la oxidación con H₂O₂ se refiere a los valores de conversión que se alcanzan con el O₂ como oxidante. En este sentido, en el trabajo desarrollado por Lu *et al.*, analizan el efecto de

oxidación con O_2 a diferentes temperaturas para la oxidación aeróbica de alcoholes primarios con un catalizador de Pt soportado sobre óxido de bismuto. En dicho trabajo reportan que la solubilidad de O_2 molecular en un medio líquido aumenta con el incremento de la temperatura, ya que por la termodinámica las moléculas de O_2 gaseoso se pueden disolver más fácilmente en un medio líquido si las moléculas de dicho medio están en movimiento cinético por el efecto de la temperatura [118]. De acuerdo con esto, la oxidación realizada en este trabajo con O_2 molecular se llevó a cabo a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), por lo que es más difícil para el O_2 poderse disolver en el medio acuoso (solubilidad de 8.3 mg/L a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm). De manera que las moléculas que lograron disolverse en el medio actuaron como oxidante llevando a cabo el proceso de oxidación, pero en comparación la concentración de O_2 tuvo que haber sido menor a la de H_2O_2 como oxidante ya que este último se encontraba en fase líquida, considerando que se hicieron los cálculos para que ambos oxidantes se encontraran a la misma concentración en la solución.

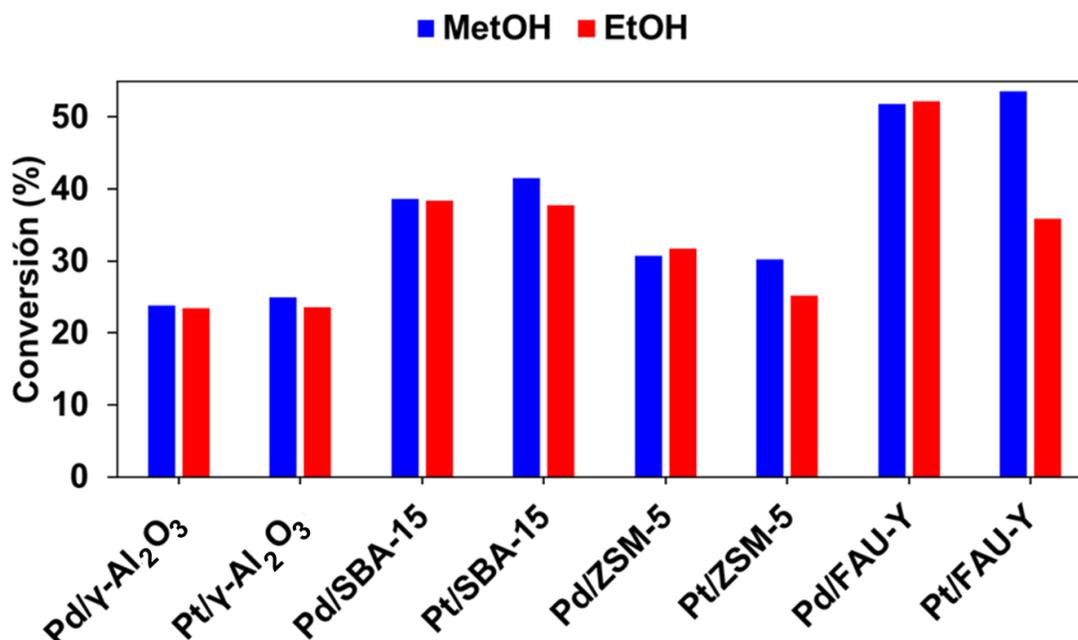


Figura 45. Pruebas de actividad en la conversión de metanol y etanol de los catalizadores de Pd y Pt soportados en los diferentes materiales con O_2 como oxidante

De igual forma, la Tabla 9 muestra los valores de selectividad de las especies formadas durante la oxidación con O₂. En ella se pueden observar el mismo comportamiento de las rutas de oxidación de Pd (selectivo hacia la formación de CO₂ y ácidos orgánicos, con trazas de aldehídos) y Pt (mayormente selectivos hacia la formación de CO₂), confirmando la química de reacción de ambos catalizadores.

Tabla 9. Valores de selectividad de las especies formadas en la oxidación con O₂ como oxidante

Catalizador	Sustrato	Selectividad (%) ^a				
		Formal- dehído	Acetal- dehído	Ácido Fórmico	Ácido Acético	CO ₂
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	MetOH	3.09	—	40.70	—	56.21
	EtOH	—	3.67	—	42.31	54.03
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	MetOH	0.01	—	0.04	—	99.95
	EtOH	—	0.02	—	0.05	99.93
Pd/SBA-15	MetOH	2.36	—	48.23	—	49.41
	EtOH	—	2.83	—	47.42	49.74
Pt/SBA-15	MetOH	0.01	—	0.02	—	99.96
	EtOH	—	0.02	—	0.04	99.94
Pd/ZSM-5	MetOH	1.29	—	47.26	—	51.45
	EtOH	—	3.15	—	51.92	44.93
Pt/ZSM-5	MetOH	0.06	—	0.11	—	99.83
	EtOH	—	0.03	—	0.08	99.90
Pd/FAU-Y	MetOH	2.55	—	42.79	—	54.66
	EtOH	—	2.01	—	45.54	52.45
Pt/FAU-Y	MetOH	0.05	—	0.09	—	99.86
	EtOH	—	0.05	—	0.10	99.84

Condiciones de reacción: Solución acuosa de 20 mL con concentración equimolar metanol-etanol 0.1 M, 100 mg de catalizador en cada caso, 1 h de reacción y a temperatura ambiente.

^a Medido por cromatografía de gases. MetOH = Metanol, EtOH = Etanol.

4.2.6. Pruebas de blancos en el reactor por lotes

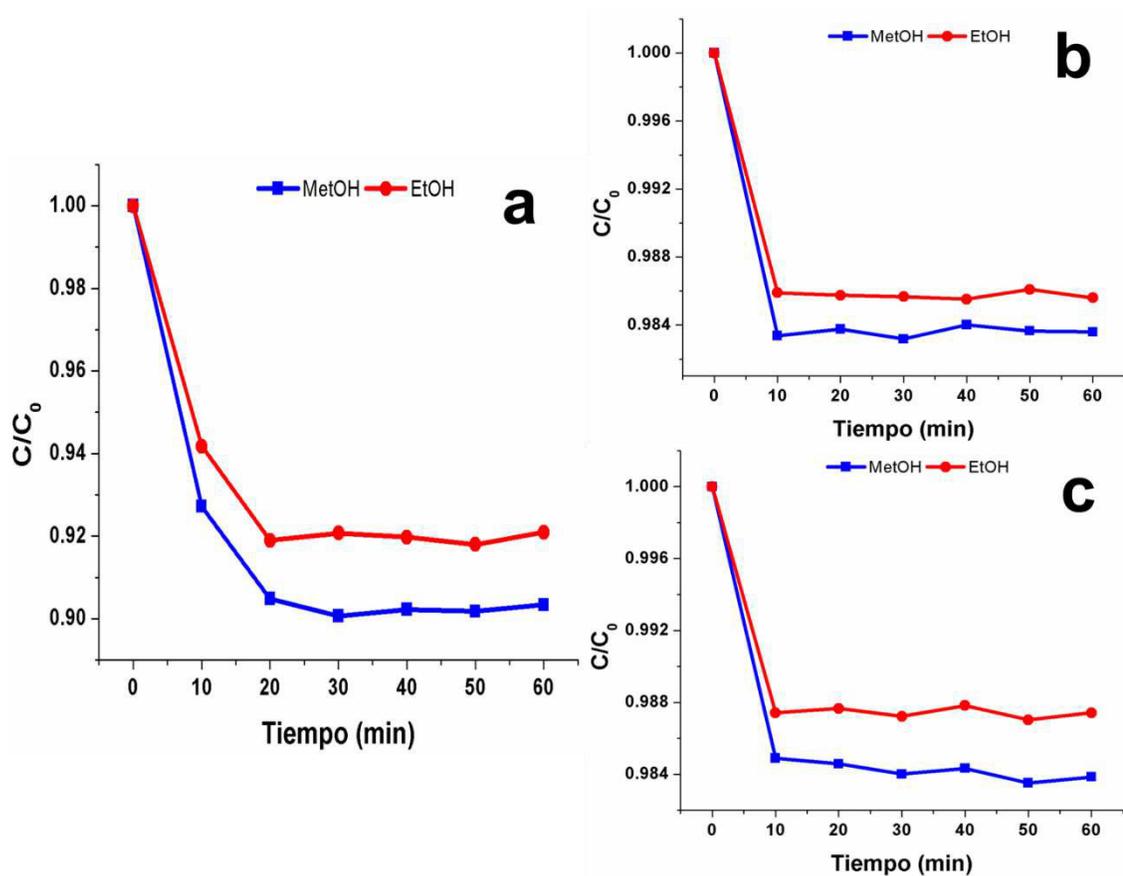


Figura 46. Pruebas de adsorción de la mezcla metanol-etanol variando el catalizador, donde a) FAU-Y, b) Pd/FAU-Y y c) Pt/FAU-Y

Para demostrar que la reacción muestra la mejor actividad sólo cuando se combinan de forma simultánea los alcoholes, el oxidante y el catalizador se hicieron pruebas variando la presencia de estas especies, pero manteniendo las mismas condiciones de la reacción. La Figura 46 muestra los perfiles de concentración en el tiempo de la mezcla de alcoholes con los diferentes catalizadores sin añadir el oxidante, con el fin de observar la capacidad de adsorción del material. Como se puede observar en la Figura 46a, el soporte FAU-Y tiene cierta capacidad de adsorción de los alcoholes, disminuyendo la concentración de estos en ~ 10% máximo luego de 20 min, manteniéndose constante la concentración después de este tiempo. Otros trabajos de

investigación muestran que las zeolitas tiene capacidad de adsorción y tienen aplicaciones como adsorbentes en la industria [171–173]. Por otro lado, es interesante observar cómo luego de impregnar el soporte con los metales la concentración de los alcoholes disminuye en menor grado que con el puro soporte, y después de los 10 min de prueba la concentración de las especies se mantiene constante (Figuras 46b y c). Lo que indica que la presencia de la fase activa inhibe la capacidad de adsorción del soporte, ya que ahora la concentración disminuye en ~ 1.6% para ambos catalizadores. Demostrando que la disminución en la concentración de las especies reactivas durante la reacción no se lleva a cabo por la adsorción de dichas especies en el soporte. También es importante notar que en los catalizadores empleados el transporte de masa favorece más en la adsorción de metanol que de etanol, por lo que se mencionaba anteriormente en la sección 4.2.5.a de las propiedades texturales de estos catalizadores [24,29].

Tabla 10. Pruebas de blancos variando las especies que intervienen en la reacción

Sustancias	Conversión (%) ^a			
	Con H ₂ O ₂		Con O ₂	
	MetOH	EtOH	MetOH	EtOH
ROH + Ox	10.13	10.42	4.04	4.13

Sustancias	Conversión (%) ^a		Selectividad (%) ^a	
	MetOH	EtOH	Formaldehído	Acetaldehído
ROH + H ₂ O ₂ + FAU–Y	26.16	25.84	46.29	53.70
ROH + O ₂ + FAU–Y	10.36	10.77	48.36	51.62

ROH = Mezcla de alcoholes, Ox = Oxidante, MetOH = Metanol, EtOH = Etanol

^a Medido por cromatografía de gases

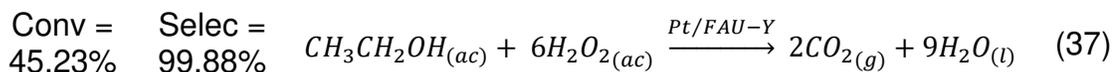
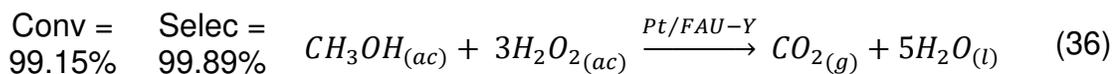
En este sentido, la Tabla 10 muestra otras pruebas de blancos en donde se variaron otras especies. Cuando se hace la prueba con la mezcla de alcoholes y los oxidantes sin presencia del catalizador se observan valores de conversión

bajos, de alrededor 10% con H₂O₂ y 4% con O₂ molecular, indicando que el catalizador acelera la reacción obteniendo valores de conversión mayores. Por último, también se hicieron pruebas catalíticas con el soporte para observar su actividad, mezclando simultáneamente la mezcla de alcoholes, el oxidante y el soporte, en donde se observa que este presenta cierta actividad catalítica, convirtiendo por igual a ambos alcoholes con selectividad únicamente hacia la formación de aldehídos. Lo que indica que las fases activas de los metales incorporados son los que llevan a cabo la mineralización de los alcoholes como se mostró en la sección anterior.

4.2.7. Formación y medición de CO₂ en el reactor por lotes

En este trabajo sólo se hicieron las mediciones de CO₂ en la reacción de oxidación de la mezcla de alcoholes empleando únicamente el catalizador de Pt/FAU-Y, quien mostró el mejor desempeño de acuerdo con los objetivos del trabajo, usando los oxidantes H₂O₂ y O₂ molecular. La Figura 47 muestra los perfiles de concentración de formación de CO₂ durante la reacción de oxidación de los alcoholes, utilizando el catalizador de Pt/FAU-Y y los diferentes oxidantes empleados.

Para el caso de la Figura 47a se puede observar que la concentración de CO₂ es mayor cuando se usa como oxidante el H₂O₂, alcanzando un valor máximo de ~ 0.030 mol/m³. Para la comprobación de estos resultados se procedió a realizar un balance de materia teórico el cuál fue comparado con la formación de total de CO₂. Para ellos se consideró lo siguiente (ver cálculos en apéndice A):



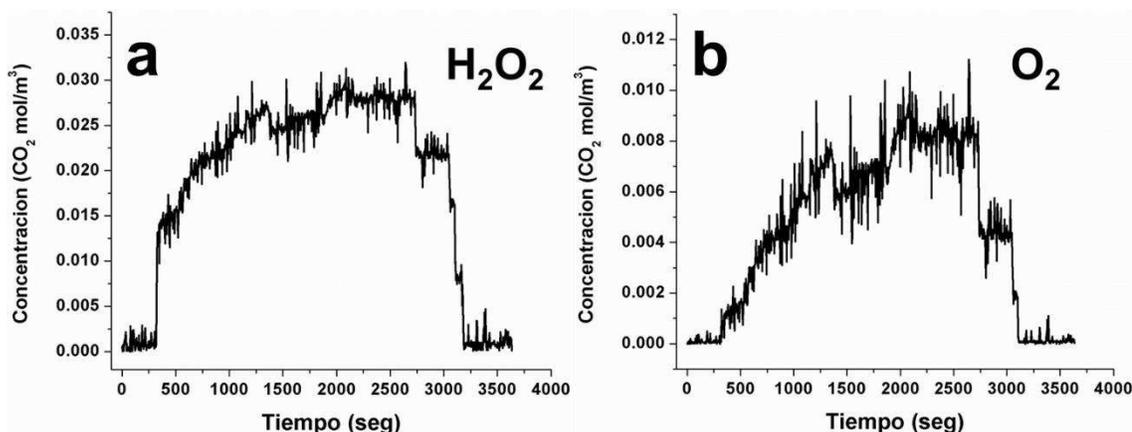
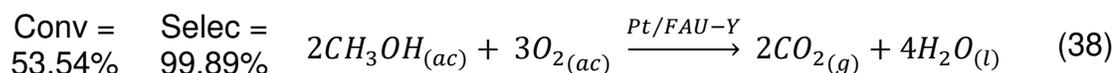
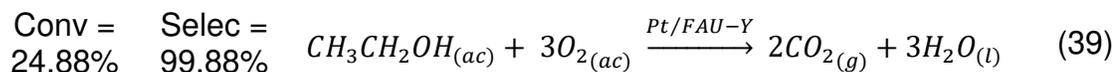


Figura 47. Medición de la concentración de CO₂ formada durante las pruebas de oxidación con el catalizador de Pt/FAU-Y con a) H₂O₂ como oxidante y b) O₂ molecular como oxidante

Las ecuaciones químicas (36) y (37) fueron consideradas según trabajos previos [172,174]. Realizando un balance de materia se conoció que la cantidad teórica de CO₂ que se debió formar fue de 3.79 mmoles, mientras que la cantidad experimental que se calculó midiendo el área bajo la curva de CO₂ formado fue de 3.77 mmoles, mostrando un rendimiento de formación de CO₂ de 99.47% (ver apéndice A). Se debe suponer que el resto de CO₂ no medido debió haber quedado disuelto en la mezcla acuosa o adsorbido en las paredes de la tubería mientras era arrastrado hacia el detector.

Para el caso de la Figura 47b se puede ver que la concentración de CO₂ es menor cuando se usa como oxidante el O₂ por lo que se explicó en la sección anterior de la disolución de O₂ en el medio a temperatura ambiente, alcanzando un valor máximo de ~ 0.010 mol/m³. Estos resultados fueron comprobados mediante un balance de materia teórico que comparado con la formación de total de CO₂ experimental. Para ellos se consideró lo siguiente (ver cálculos en apéndice B):





Las ecuaciones químicas (38) y (39) también fueron consideradas según trabajos previos [140,167]. Realizando el balance de materia se conoció que la cantidad teórica de CO₂ que se debió formar fue de 2.07 mmoles, mientras que la cantidad experimental que se calculó midiendo el área bajo la curva de CO₂ formado fue de 2.04 mmoles, mostrando un rendimiento de formación de CO₂ de 98.55% (ver apéndice B). De igual forma, se debe suponer que el resto de CO₂ no medido debió haber quedado disuelto en la mezcla acuosa o adsorbido en las paredes de la tubería mientras era arrastrado hacia el detector. Todo esto comprueba la validación de las ecuaciones propuestas, en la cual los alcoholes están siendo mineralizados por acción del catalizador y el oxidante.

4.2.8. Caracterización de Pd/FAU–Y y Pt/FAU–Y por Fisisorción de N₂

Debido a que el Pt/FAU–Y fue el catalizador con mejor desempeño las caracterizaciones que se muestren a continuación serán sobre este catalizador y se compararán con el catalizador de Pd/FAU–Y para tratar de entender el comportamiento competitivo en la oxidación de alcoholes por parte del catalizador de Pt y no del de Pd. La Figura 48 muestra las isotermas de adsorción–desorción y distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pt/FAU–Y y Pd/FAU–Y. Es importante mencionar que las isotermas y los ciclos de histéresis formados son los mismos que se mencionan en la sección 4.2.3 para según la clasificación IUPAC para el caso de la FAU–Y como soporte (Figura 48d). La disminución en el volumen de adsorción de las isotermas de ambos catalizadores con respecto al soporte puro se debe a la impregnación de los metales reducidos (fase activa) sobre cada soporte, lo cual confirma la impregnación de dichos metales sobre los soportes. Lo interesante al comparar ambas figuras es la modificación que sufre la isoterma del catalizador de Pd/FAU–Y (Figura 48b) con respecto al de su soporte puro, ya que los valores

de presión relativa entre 0.85 y 1, el gas de prueba de la técnica adsorbido y desorbido pareciera indicar la formación de mesoporos, creando esta región de mesoporos [152] que no se observa en la isoterma del catalizador de Pt/FAU–Y (Figura 48a).

Por otro lado, en la distribución de tamaño de poro, el catalizador de Pt/FAU–Y (Figura 48a) mantiene el mismo tipo de distribución que el soporte FAU–Y (Figura 48d), unimodal, con tamaños de poro promedio de ~ 1 nm. Aunque, el catalizador de Pd/FAU–Y presenta una distribución polimodal, observándose principalmente 5 distribuciones de tamaños de poro promedio (1.9 nm, 2.4 nm, 5.2 nm, 7.6 nm y 11.1 nm), lo cual indica que los poros sufrieron una modificación con la incorporación de Pd durante la síntesis, siendo en su mayoría mesoporos. En los trabajos desarrollados por Yashnik *et al.* y Feng *et al.*, sintetizaron catalizadores de Pd soportados en zeolitas partiendo de la sal precursora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde obtenían un comportamiento similar al de este trabajo en las isotermas de adsorción–desorción y la distribución de tamaño de poro, pero al cambiar de sal precursora de Pd (sales de cloruros) ya este comportamiento no se observaba, manteniendo sus propiedades semejantes a la del soporte puro. Lo que reportan en dichos trabajos es que los iones nitratos suelen ser muy erosivos y tienden a modificar la superficie del soporte y sus propiedades texturales durante la síntesis del catalizador cuando son calcinados a altas temperaturas, además la resistencia mecánica de las zeolitas es muy débil en comparación a otros materiales y por eso sufren fácilmente dicha modificación. Además, las partículas de Pd superficial formaron clústeres de tamaños de partículas entre 10 y 50 nm [171,175]. De acuerdo con esto, ya se entiende por qué se modificaron las propiedades texturales del catalizador de Pd/FAU–Y. Mientras que para el catalizador de Pt/FAU–Y lo mencionado en las secciones 4.2.4 y 4.2.5.a toma sentido, ya que al parecer este catalizador tiene mejores propiedades texturales que permiten el transporte de materia de los alcoholes para llevar a cabo la reacción de oxidación de forma competitiva, además el que dichas propiedades texturales se mantengan casi iguales a las

del soporte refleja que en efecto la dispersión y el tamaño de partícula de Pt fue modificado por efecto del soporte [67].

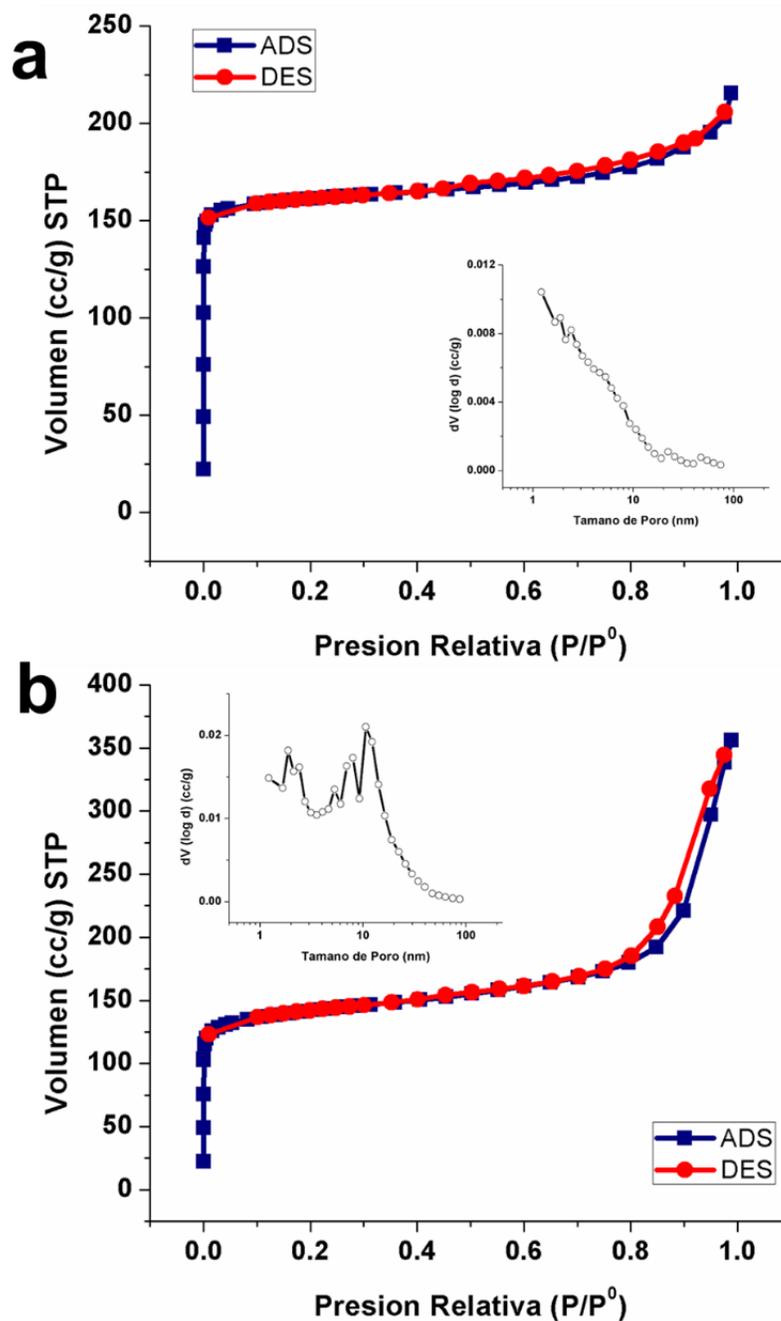


Figura 48. Isothermas de adsorción–desorción y distribución de tamaño de poro de: a) Pt/FAU–Y y b) Pd/FAU–Y

Por su parte la Tabla 11 muestra los valores de las propiedades texturales de los catalizadores en estudio, donde en primera instancia se puede ver la disminución del área superficial de los catalizadores con respecto al soporte puro, que como ya se mencionó se debe a la incorporación del metal sobre la superficie de éste, con una disminución de $623.2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $479.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (23.11%) para el catalizador de Pt/FAU–Y y a $444.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (28.67%) para el catalizador de Pd/FAU–Y. Esto está relacionado principalmente a la cantidad encontrada en % en peso de metal sobre la superficie del catalizador fresco, siendo mayor en el catalizador de Pd, también pudiera atribuirse a la formación de una capa uniforme debido a la deposición del metal (Pt y Pd) sobre la superficie de la zeolita, cubriendo los poros del soporte y generando una posible interacción entre estos [176]. Por otro lado, el diámetro de poro promedio para el catalizador de Pt/FAU–Y se mantiene casi igual con respecto al del soporte puro (1.16 nm), en el orden de los microporos de acuerdo con clasificación de la IUPAC, con un porcentaje de microporos de 92.37%. Mientras que para el catalizador de Pd/FAU–Y el diámetro de poro se incrementa casi cinco veces entrando en el orden de mesoporos, y el porcentaje de microporos decrece respecto al soporte de 93.42% a un 23.87%, por lo explicado anteriormente. Por último, el análisis por absorción atómica para determinar la cantidad de metal en los catalizadores frescos y usados mostró que no ocurre lixiviación de la fase activa durante el proceso de reacción catalítica, ya que para el caso del catalizador de Pt sólo hay una pérdida de fase activa del 0.69%, mientras que para el Pd hay una pérdida del 0.95%, cantidades que se pueden considerar no significativas.

Tabla 11. Propiedades texturales de los catalizadores con mejor desempeño

Catalizador	$A_{t\text{-plot}}$ (m^2/g)	$D_{p_{\text{BJH}}}$ (nm)	$V_{p_{\text{BJH}}}$ (cm^3/g)	Microporo (%)	Metal AA	Metal AA
					(% peso) Fresco	(% peso) Usado
Pt/FAU–Y	479.2	1.06	0.33	92.37	0.8960	0.8898
Pd/FAU–Y	444.5	4.96	0.37	23.87	0.9362	0.9273

4.2.9. Caracterización de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y por UV-Vis

Los análisis de espectroforometría UV-VIS para los catalizadores monometálicos, representados en la Figura 49, permitieron identificar las bandas de cada metal presente en los materiales y sus estados de oxidación. Se puede observar en primera instancia que el soporte FAU-Y no presenta señal en comparación a los catalizadores, lo que implica que los cambios observados en las bandas de estos se deben a la presencia de los metales. Para el caso del catalizador de Pt/FAU-Y se puede observar una intensa banda de absorción característica de este material a ~ 284 nm, la cual está directamente relacionada con la absorción de Pt elemental a esta longitud de onda [127,177]. Para el caso del catalizador de Pd/FAU-Y se puede evidenciar la formación de dos bandas de absorbancia, la primera a una longitud de onda de ~ 256 nm que está relacionada directamente a absorción de Pd elemental. La segunda pequeña banda se puede notar a una longitud de onda de ~ 322 nm, la cual está relacionada con la absorción de Pd⁺² en la fase PdO [127,178].

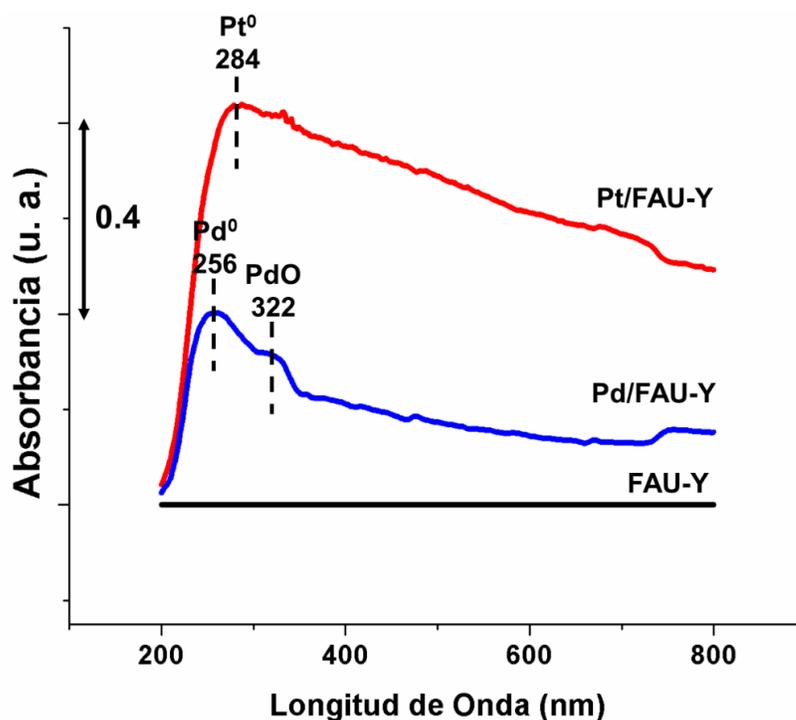


Figura 49. Espectro UV-Vis de los catalizadores Pt/FAU-Y y Pd/FAU-Y

Lo que indica que en este catalizador el Pd se encuentra presente en dos estados de oxidación: Pd elemental y PdO. En el trabajo desarrollado por Dimas *et al.*, luego de un análisis térmico realizado en catalizadores de Pd reportan que, durante la síntesis del catalizador, la formación de PdO ocurre alrededor de los 500 °C, pero la descomposición de PdO a Pd elemental ocurre a temperaturas más elevadas (~ 800 °C) [111]. Aunque las zeolitas no presentan resistencia térmica que les permita llegar a dichas temperaturas como se ha demostrado en trabajos previos de este y otros grupos de investigación [127,170,179].

4.2.10. Caracterización de Pd/FAU–Y y Pt/FAU–Y por XPS

El análisis en espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para investigar más a fondo las propiedades superficiales y los estados de oxidación de Pd y Pt en sus respectivos catalizadores. La Figura 50 muestra los resultados de los espectros XPS de alta resolución de la energía de enlace Pd 3d y Pt 4f para los catalizadores Pd/FAU–Y y Pt/FAU–Y respectivamente. Para ambas muestras, los C 1s se tomaron como referencia (284.94 eV). La Figura 50a muestra el espectro deconvolucionado Pd 3d para el catalizador de Pd/FAU–Y, compuesto por dos señales satélites de 4 picos ubicados a 344.2, 342.1, 339.5 y 336.7 eV. La primera señal satélite constó de los picos a 342.1 eV con un área de 30.8% y 336.7 eV con un área de 60.8%, los cuales se atribuyeron a la señal de acoplamiento espín–órbita Pd 3d_{3/2} y Pd 3d_{5/2} del Pd metálico respectivamente, donde el valor de energía más bajo se atribuyó a la fase de Pd⁰ metálico [180]. La segunda señal satélite consistió en los picos a 344.2 eV con un área de 1.8% y 339.5 eV con un área de 6.5%, que se atribuyeron a la señal de acoplamiento espín–órbita Pd 3d_{3/2} y Pd 3d_{5/2} del Pd⁺² respectivamente. De igual forma el valor de energía más bajo se asignó a la fase de Pd⁺², el cual según referencias se atribuye a la fase de PdO [181,182]. De acuerdo con esto, y como se mostró en la sección de caracterización anterior, durante la síntesis del catalizador Pd/FAU–Y se formaron las fases de Pd elemental y PdO, encontrándose esta última en

menor concentración en comparación con el Pd elemental de acuerdo con los valores de las áreas calculadas. Por otro lado, la Figura 50b muestra el espectro de Pt 4f deconvolucionado para el catalizador de Pt/FAU–Y, compuesto por 2 picos ubicados a 74.2 eV con un área de 73.2% y 70.7 eV con un área de 26.8%, que se atribuyeron a la señal satélite de acoplamiento spin–órbita Pt 4f_{5/2} y Pt 4f_{7/2} del Pt⁰ respectivamente. De manera similar, el valor de energía más bajo se atribuyó a la fase de Pt⁰ metálico [183,184]. En este caso, se puede observar que en la síntesis del catalizador de Pt/FAU–Y sólo se formó la fase de Pt metálico, lo cual fue confirmado por el análisis de caracterización en UV–Vis.

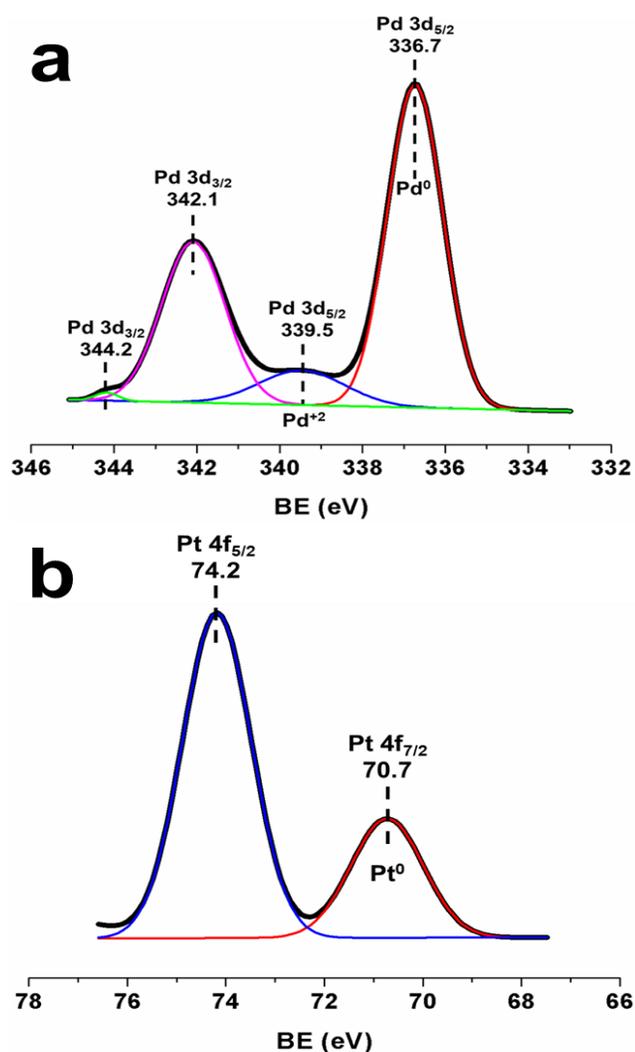


Figura 50. Espectro XPS de alta resolución: a) Pd 3d del catalizador Pd/FAU–Y y b) Pt 4f del catalizador Pt/FAU–Y

4.2.11. Caracterización de Pd/FAU-Y y Pt/FAU-Y por HRTEM

El catalizador de Pt/FAU-Y presentó la mejor conversión competitiva de metanol a 25 °C con una alta selectividad para formar CO₂ en la misma condición de la reacción. Para saber más sobre la superficie de estos catalizadores, se realizó HRTEM para analizar y explicar el desempeño significativo de Pt/FAU-Y y poderlo comparar además con el de Pd/FAU-Y.

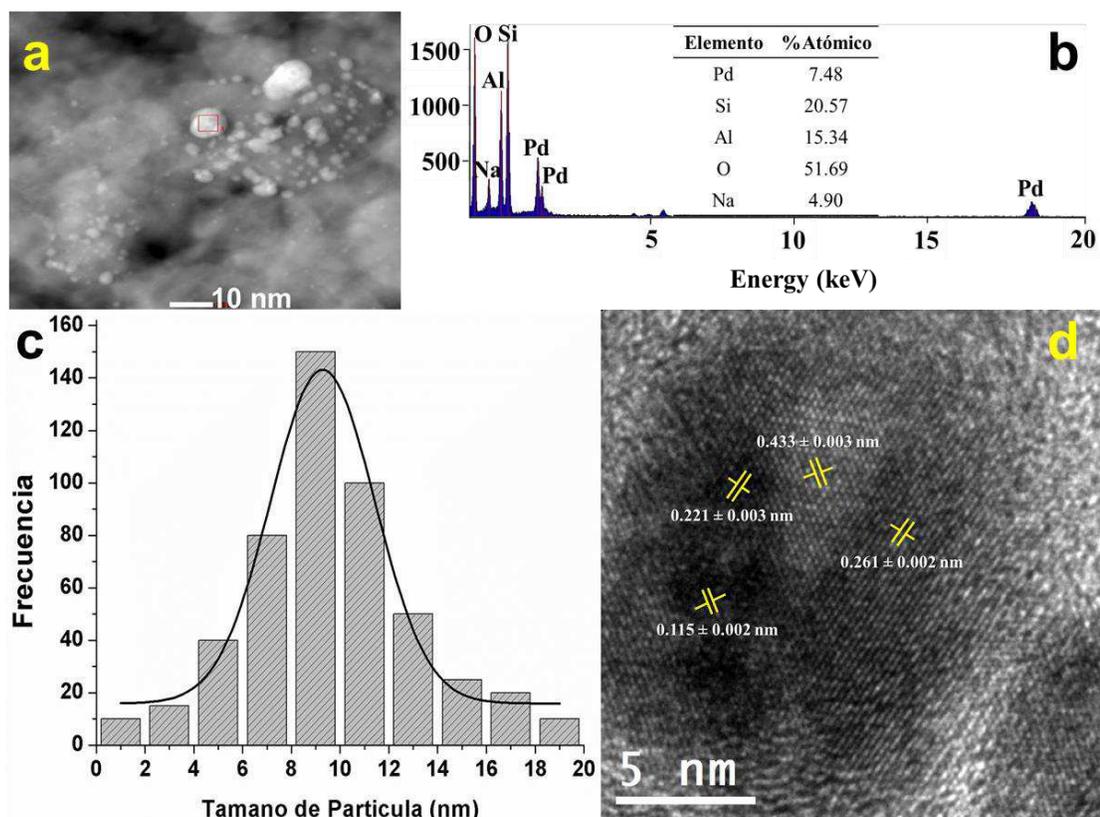


Figura 51. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas a partir de catalizador de Pd/FAU-Y: (a) HAADF-STEM de nanopartículas de Pd dispersas sobre la faujasita, (b) Análisis EDS de un área seleccionada marcada de rojo en (a), (c) distribución de tamaño de partícula de Pd y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada

La Figura 51 resume las características morfológicas y cristalinas del catalizador en polvo de Pd/FAU-Y. La Figura 51a muestra una imagen de

microscopía electrónica de transmisión de escaneo de campo oscuro de ángulo alto (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés), donde se pueden observar las nanopartículas de Pd (zonas más brillantes) dispersas en la matriz del soporte de faujasita (zonas más oscuras). La Figura 51b muestra un análisis EDS del área cuadrada seleccionada en la Figura 51a, lo que confirma la presencia de Pd en la matriz del soporte de faujasita con un porcentaje en peso de Pd de 29.19%. El análisis de la distribución de tamaño de partícula de Pd realizada sobre varias imágenes STEM y mostrada en la Figura 51c, indica que en promedio el tamaño de los cristalitas de las nanopartículas de Pd es de entre 6 y 12 nm. Este tipo de modelo expresa la clásica formación de las nanopartículas debido a su nucleación, crecimiento, desarrollo y maduración [183]. La micrografía HRTEM en campo claro de la Figura 51d muestra las filas de puntos de difracción, que son características de la red cristalina. De acuerdo con la Figura 51d, se encontraron cuatro distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la primera uno con un espaciado regular de 0.433 ± 0.003 nm que corresponde al plano (440) de la fase faujasita (FAU-Y, JCPDS No. 11-0672), el segundo de 0.221 ± 0.003 nm que es congruente con el plano (111) de la fase de Pd elemental (JCPDS No. 46-1043), el tercero de 0.115 ± 0.002 nm que está indexado al plano (222) de la misma fase de Pd elemental y el último de 0.261 ± 0.002 nm que es atribuido al plano (101) de la fase PdO (JCPDS No. 85-0624). El análisis HRTEM confirmó lo que las técnicas UV-Vis y XPS mostraron, la formación de la fase PdO en el catalizador de Pd/FAUY. Además, en el trabajo desarrollado por Oh *et al.*, demuestran que el PdO puede ser activo hacia las reacciones de oxidación incluso a temperatura ambiente, pero únicamente si se encuentra en estado hidratado, ya que demostraron por medio de XPS que el agua está presente en el PdO hidratado como grupos hidroxilo y no agua molecular. Sin la presencia de estos grupos hidroxilo, la oxidación no se produce [185]. Entonces se pudiera suponer que en esta reacción en estudio la fase PdO pudiera estar actuando también activamente hacia la oxidación de los alcoholes ya que dicha reacción se está llevando a cabo en estado acuoso, donde el PdO se encuentre posiblemente hidratado. Debido a esto se observó la alta actividad

de este catalizador en la conversión de las moléculas de los alcoholes mostrados en la sección 4.2.5.

Por su parte, la Figura 52 muestra las características morfológicas y cristalinas del catalizador en polvo de Pt/FAU–Y. La Figura 52a enseña una imagen HAADF–STEM donde se pueden observar las nanopartículas de Pt (zonas más brillantes) dispersas en la matriz del soporte de faujasita (zonas más oscuras), donde en comparación con la Figura 51a se puede notar la dispersión de partículas de Pt más pequeñas que las de Pd. La Figura 52b muestra un análisis EDS del área seleccionada (señalada con un círculo rojo) en la Figura 52a, lo que confirma la presencia de Pt en la matriz del soporte de faujasita con un porcentaje en peso de Pt de 38.63%. Por su parte, el análisis de la distribución de tamaño de partícula de Pt realizada sobre varias imágenes STEM y mostrada en la Figura 52c, deja ver que en su mayoría el tamaño de los cristallitos de las nanopartículas de Pt está entre 0.4 y 2 nm. Este tipo de comportamiento se mostró en los antes mencionados trabajos de Medina–Ramírez *et al.* y Ruiz–Camacho *et al.*, los cuales reportan que la porosidad de la faujasita modifica la dispersión de Pt y el tamaño de partícula [66,67]. Entonces, debido a la interacción metal–soporte durante la síntesis del catalizador, se puede afirmar que la mayoría de las partículas de Pt están alcanzando tamaños entre 0.4 y 2 nm. De acuerdo con la Figura 52d, se encontraron también cuatro distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la primera uno con un espaciado regular de 0.43 ± 0.002 nm que corresponde al plano (440) de la fase faujasita (FAU–Y, JCPDS No. 11–0672), el segundo de 0.373 ± 0.003 nm que es congruente con el plano (533) de la misma fase faujasita, el tercero de 0.225 ± 0.002 nm que está indexado al plano (111) de la fase de Pt elemental (JCPDS No. 87–0636) y el último de 0.194 ± 0.003 nm que es atribuido al plano (200) de la misma fase de Pt elemental. El análisis HRTEM para este catalizador fue congruente con lo mostrado en las técnicas UV–Vis y XPS, donde sólo la fase de Pt elemental está presente en el soporte. Siendo dicha fase altamente activa hacia la oxidación de los alcoholes, reafirmando la teoría planteada en la sección

4.2.4, que posiblemente por el tamaño que las nanopartículas de Pt adquieren durante la síntesis del catalizador, estas pudieran emigrar fácilmente hacia los microporos del soporte y desde ahí actuar como tamices moleculares en la competitiva oxidación de las moléculas de metanol sobre las de etanol por su diferencia de tamaño.

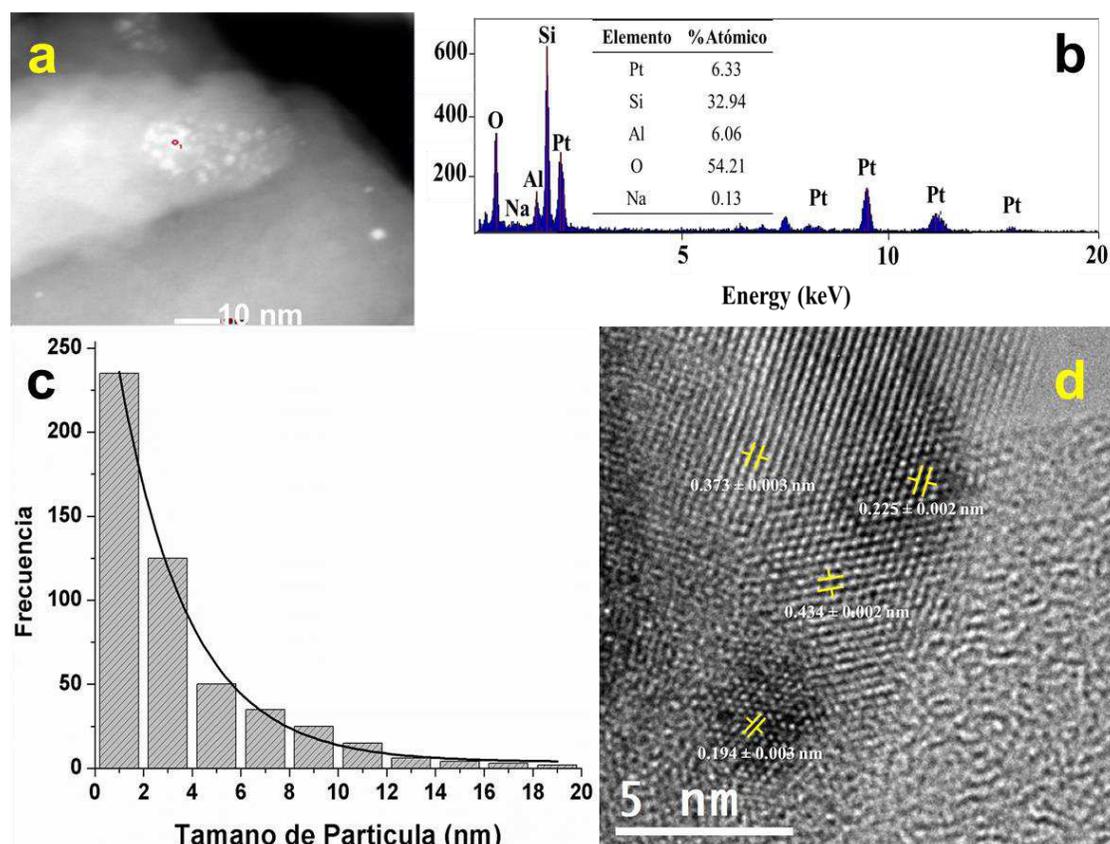


Figura 52. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas a partir de catalizador de Pt/FAU–Y: (a) HAADF–STEM de nanopartículas de Pt dispersas sobre la faujasita, (b) Análisis EDS de un área seleccionada marcada de rojo en (a), (c) distribución de tamaño de partícula de Pt y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada

4.2.12. Evaluación de la cinética en el reactor por lotes

Las pruebas de actividad a diferentes temperaturas permitieron la determinación de la cinética de cada una de las reacciones con el catalizador que mostró mejor desempeño. Los datos experimentales obtenidos de la oxidación de los alcoholes en presencia de H₂O₂ y O₂ molecular como oxidantes usando Pt/FAU–Y como catalizador a 15, 20 y 25 °C fueron graficados (Figura 53) y analizados con la concentración en términos de C/C₀. De los tres modelos cinéticos mostrados en la sección 3.2.11 se logró un buen ajuste con la ecuación de la cinética de reacción de primer orden (Modelo M1). La Tabla 12 muestra los modelos M1, M2 y M3 para las diferentes temperaturas y oxidantes empleados con su respectivo coeficiente de determinación (R²).

Tabla 12. Modelos de ajuste empleados para el reactor por lotes

Modelo	Temperatura (°C)	Coeficiente de determinación (R ²)			
		Oxidante: H ₂ O ₂		Oxidante: O ₂	
		MetOH	EtOH	MetOH	EtOH
M1 $-r'_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt}$ $= kC_A$	15	0.9955	0.9910	0.9961	0.9914
	20	0.9928	0.9962	0.9984	0.9914
	25	0.9988	0.9962	0.9979	0.9977
M2 $-r'_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt}$ $= \frac{k_A C_A}{1 + k_A}$	15	0.7586	0.7492	0.7914	0.8124
	20	0.8579	0.8425	0.8247	0.8014
	25	0.7345	0.7814	0.7936	0.7954
M3 $-r'_A = \frac{V}{W} \frac{dC_A}{dt}$ $= kC_A^2$	15	0.6845	0.6998	0.7010	0.6895
	20	0.6978	0.6874	0.6985	0.6975
	25	0.7003	0.7154	0.6994	0.7132

Como se muestra en la Tabla 12, el modelo M1 presentó los mejores valores de R² a las temperaturas de 15, 20 y 25 °C en comparación a los modelos M2 y M3, correspondiendo a una cinética de 1° orden la reacción en estudio, que indica un mecanismo totalmente reactivo. Es importante mencionar también que

como el oxidante se manejó como un reactivo en exceso, su concentración se puede considerar como constante y se adhiere en la constante cinética. A continuación, se presenta el modelo M1 en su forma integrada en términos de la concentración en el tiempo y concentración inicial para los alcoholes reactantes, ya que se consideró que para $t = 0$, $C_{MetOH} = C_{MetOH_0}$:

$$\frac{C_{MetOH}}{C_{MetOH_0}} = e^{-k_1 t} \quad (40)$$

$$\frac{C_{EtOH}}{C_{EtOH_0}} = e^{-k_2 t} \quad (41)$$

Donde, C_{MetOH} y C_{EtOH} se refiere a las concentraciones (mol/m³) de los alcoholes reactantes metanol y etanol respectivamente en el tiempo. De igual forma, C_{MetOH_0} y C_{EtOH_0} se refiere a las concentraciones iniciales (mol/m³) de los alcoholes reactantes metanol y etanol respectivamente en $t = 0$. Por su parte, k_1 y k_2 son las constantes cinéticas aparentes (m³/min*g_{cat}) de la reacción de transformación de metanol a CO₂ y etanol a CO₂ respectivamente.

En la Figura 53 se muestran las cinéticas de reacción de la oxidación catalítica de los alcoholes a las diferentes temperaturas con H₂O₂ como oxidante (Figura 53a) y O₂ molecular como oxidante (Figura 53b), donde los rombos azules representan las concentraciones experimentales de metanol en el tiempo y los cuadros rojos las concentraciones experimentales de etanol en el tiempo. Además, se observa también la curva de adaptación del modelo M1, donde la línea segmentada azul representa el ajuste para la concentración teórica de metanol en el tiempo y la línea segmentada roja para la concentración teórica de etanol en el tiempo, en la cual se evidencia que dicho ajuste del modelo M1 propuesto representa bien los datos experimentales.

Por otro lado, se puede observar también en la Figura 53 que la conversión de los alcoholes tiende a aumentar a medida que se incrementa la temperatura,

logrando oxidar competitivamente al metanol hasta un 99.20% con respecto al etanol con un 46.12% cuando se usa H₂O₂ como oxidante, mientras que cuando se emplea O₂ molecular como oxidante se logran oxidar competitivamente al metanol hasta un 54.26% con respecto al etanol con un 25.86%, todo esto cuando la reacción se lleva a cabo a la temperatura más alta (25 °C) y durante 1 h. Con respecto a lo anteriormente mencionado, los trabajos de Steinhoff *et al.* y Chaudhuri *et al.*, confirman un comportamiento similar, donde al evaluar la cinética de oxidación de varios alcoholes primarios empleando catalizadores de metales de transición reportan cinéticas de 1° orden en este tipo de reacciones con mayor conversión a medida que se incrementa la temperatura [186,187].

Por otro lado, los valores de las constantes aparentes k_1 y k_2 fueron obtenidos mediante el ajuste con las ecuaciones (40) y (41) respectivamente empleando ambos oxidantes con cada ecuación, calculando así los parámetros cinéticos y añadiendo el peso del catalizador y el volumen usado en la reacción como se muestra en la Tabla 13. Los valores obtenidos para las constantes aparentes k_1 y k_2 son comparables con lo reportado por otros autores para la oxidación catalítica de alcoholes primarios con H₂O₂ y O₂ molecular como agentes oxidantes a bajas temperaturas [186–188]. De la misma forma, la energía de activación aparente para la reacción catalítica se calculó con la ecuación de Arrhenius, ecuación (35). Donde, al linealizar dicha ecuación se tiene que:

$$-\ln k = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (42)$$

Basado en los datos experimentales y la ecuación de Arrhenius, los valores obtenidos para la energía de activación aparente (E_a) y el factor preexponencial (A) fueron calculados después de graficar $-\ln k_1$ y $-\ln k_2$ contra el inverso de la temperatura en unidades absolutas (K) para cada alcohol con cada oxidante empleado. Los gráficos obtenidos mostraron una tendencia lineal con un coeficiente de determinación $R^2 > 0.994$.

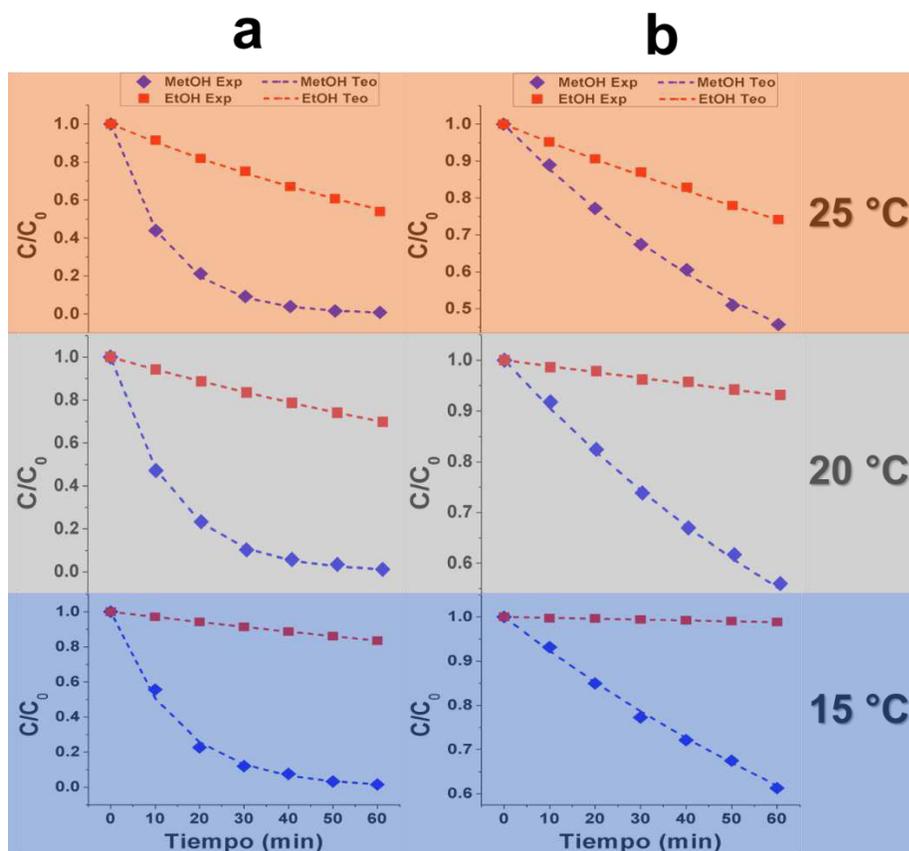


Figura 53. Cinéticas de oxidación catalítica de los alcoholes a 15, 20 y 25 °C con ajuste del modelo M1 con: a) H₂O₂ como oxidante y b) O₂ molecular como oxidante

La Tabla 13 muestra los parámetros cinéticos aparentes obtenidos, los cuales son congruentes a los valores que se han reportado en la literatura para la oxidación catalítica de metanol y etanol [186–188]. Además, se puede observar que estos valores son coherentes a la competitividad en la oxidación de las moléculas de metanol sobre las de etanol, ya que cuando se emplea H₂O₂ como oxidante la E_a del metanol es menor a la del etanol, lo que indica que el sistema de reacción requiere menos energía para convertir al metanol que el etanol (43.36 kJ/mol para la oxidación de metanol y 86.06 kJ/mol para la oxidación de etanol). Esto corresponde con lo mencionado en la sección 4.2.5.a y el trabajo de Ji Qi *et al.*, donde la competitividad entre las moléculas reactantes se puede atribuir a las interacciones entre el metanol y el catalizador, las cuales son más efectivas

debido a las propiedades texturales del catalizador de Pt/FAU–Y (principalmente su alta microporosidad y área superficial específica), su estabilidad estructural y de difusión, la dispersión y disposición de los sitios que mejoran el transporte de masa de metanol hacia el sitio activo del catalizador [24]. Este mismo comportamiento se observa cuando se usa O₂ molecular como oxidante, pero en este caso con valores de E_a mayores (72.31 kJ/mol para la oxidación de metanol y 143.17 kJ/mol para la oxidación de etanol), ya que como se mencionó en la sección 4.2.5.b es más difícil para el O₂ poderse disolver en el medio acuoso a temperatura ambiente [118].

Estos resultados corroboran nuevamente la hipótesis de que el catalizador pudiera estar actuando como tamiz molecular para oxidar selectivamente al metanol en vez del etanol, ya que si se requiere menos E_a para oxidar al metanol, pudiera ser porque este puede ser transportado más fácilmente al sitio activo que el etanol, de manera que si la mayoría de los sitios activos se encuentran en los microporos del soporte podría entonces el metanol entrar y oxidarse más fácilmente que el etanol, según lo explicado en la sección 4.2.5.a. Por otro lado, los valores de E_a obtenidos indican que un mecanismo de transporte no es el proceso dominante en la reacción, sino un mecanismo químico. Esto de acuerdo con el criterio de que valores de $E_a < 10$ kcal/mol \approx 41.84 kJ/mol, se relaciona a procesos donde el mecanismo de transporte es el que domina el mismo [144,145].

Tabla 13. Parámetros cinéticos aparentes en el reactor por lotes

H ₂ O ₂ como oxidante							
Catalizador	Temperatura (°C)	Modelo	Parámetros cinéticos				
			MetOH			EtOH	
			k_1 (m ³ /min*g _{cat})	E_a (kJ/mol)	$A_0 \times 10^1$ (m ³ /min*g _{cat})	k_2 (m ³ /min*g _{cat})	E_a (kJ/mol)

O₂ como oxidante								
Catalizador	Temperatura (°C)	Modelo	Parámetros cinéticos					
			MetOH			EtOH		
			k_1 (m ³ /min* <i>g</i> _{cat})	E_a (kJ/mol)	$A_0 \times 10^4$ (m ³ /min* <i>g</i> _{cat})	k_2 (m ³ /min* <i>g</i> _{cat})	E_a (kJ/mol)	$A_0 \times 10^{38}$ (m ³ /min* <i>g</i> _{cat})
Pt/FAU– Y	15	M1	0.068	43.36	1.79	0.003	86.06	1.23
	20		0.074			0.005		
	25		0.082			0.010		
Pt/FAU– Y	15	M1	0.008	72.31	1.52	0.0002	143.17	1.06
	20		0.010			0.0012		
	25		0.013			0.005		

Por último, la reacción de oxidación catalítica de los alcoholes estudiada bajo estas condiciones da lugar a la formación selectiva de CO₂. De modo que la ecuación de formación del producto tiene que ser congruente también con el ajuste del modelo M1 y su correspondiente ecuación química (36-39), pudiendo representarse como se muestra a continuación [189]:

$$r_{CO_2} = \frac{V}{W} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = -r_{MetOH} \quad (43)$$

$$\frac{r_{CO_2}}{2} = \frac{V}{W} \frac{dC_{CO_2}}{dt} = -r_{EtOH} \quad (44)$$

Donde las constantes cinéticas de formación de CO₂ son las mismas encontradas a partir del metanol y etanol (Tabla 13). Nótese que estas ecuaciones no tienen el signo negativo para la rapidez de reacción, ya que se trata de la rapidez de formación de productos. Sustituyendo las ecuaciones (40) y (41) en (43) y (44) respectivamente y resolviendo ambas ecuaciones en su forma integrada para la concentración del producto, considerando que para $t = 0$, $C_{CO_2} = 0$, se tiene que:

$$C_{CO_2} = C_{MetOH_0} k_1 t \times e^{-k_1 t} \quad (45)$$

$$C_{CO_2} = C_{EtOH_0} k_2 t \times e^{-k_2 t} \quad (46)$$

Siendo la concentración total de formación de CO_2 igual a la suma de las ecuaciones (45) y (46). Como la medición de la concentración de CO_2 fue llevada a cabo solamente a 25 °C con ambos oxidantes (Figuras 53a y b) los valores de k_1 y k_2 ya son conocidos a dicha temperatura (Tabla 13). La Figura 54 muestra las cinéticas de formación de CO_2 a partir de la conversión de los alcoholes a 25 °C con el catalizador de Pt/FAU–Y y en presencia de H_2O_2 como oxidante (Figura 54a) y O_2 molecular como oxidante (54b). En ambas figuras la línea negra continua representa la concentración experimental de CO_2 total formado, los puntos del rombo azul indican la formación teórica de CO_2 a partir del metanol que se oxidó, mientras que los puntos del cuadro rojo indican la formación teórica de CO_2 a partir del etanol que se oxidó y finalmente, los puntos del círculo verde representan la concentración teórica de CO_2 total formado.

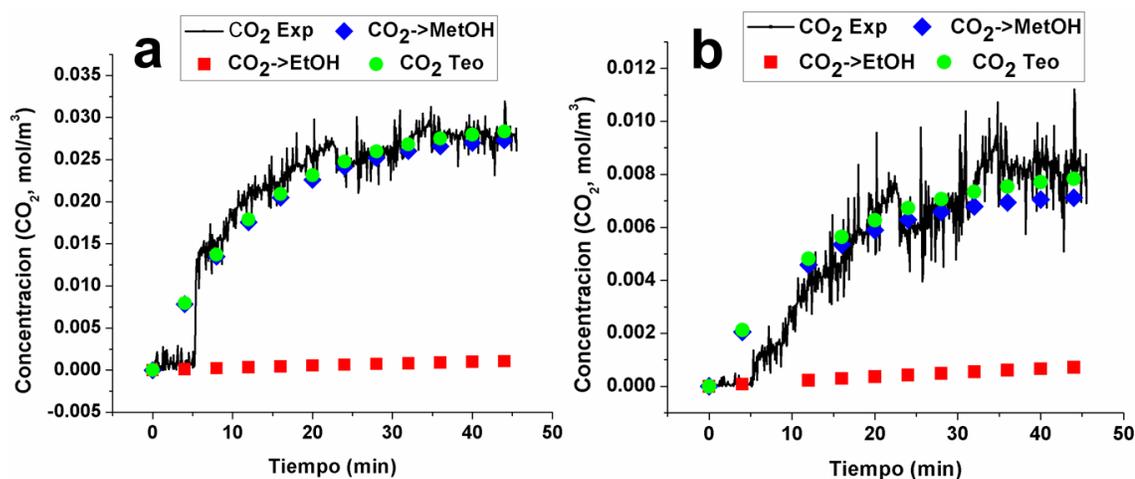


Figura 54. Cinéticas de formación de CO_2 a partir de los alcoholes reactantes a 25 °C, usando: a) H_2O_2 como oxidante y b) O_2 molecular como oxidante

A pesar del ruido del equipo en la medición de la concentración experimental de CO₂ total formado, el modelo cinético de las ecuaciones (45) y (46) predice bastante bien la concentración de la formación total de CO₂ teórico con un ajuste bastante aproximado ($R^2 > 0.90$) en presencia de ambos de ambos oxidantes. Es importar notar que el mismo modelo predice también la contribución de CO₂ formado a partir de la oxidación catalítica de metanol y etanol por separados, donde es interesante observar que en presencia de ambos oxidantes (Figura 54a y b) el modelo indica que la formación de CO₂ en su mayoría se debe a la oxidación catalítica del metanol y muy poco a la del etanol, confirmando una vez más la competitividad en la conversión del metanol sobre el etanol.

4.2.13. Pruebas de actividad en el reactor continuo de placas paralelas

Como se mencionó en la sección 3.2.8, debido a la configuración y al diseño del reactor continuo de placas paralelas, las pruebas de actividad en este se llevaron a cabo en presencia únicamente de O₂ molecular como oxidante, ya que se trató de un reactor trifásico donde las fases líquidas (mezcla acuosa de alcoholes), sólida (catalizador en polvo) y gaseosa (O₂ molecular) entraron en contacto para llevar a cabo el proceso de oxidación en continuo.

a. Pruebas en estado estacionario

La Figura 55 muestra las tasas de rapidez de reacción que fueron medidas en continuo para la mezcla de alcoholes en estudio variando el flujo volumétrico de la alimentación (40, 50, 60, 70 y 80 mL/min) al reactor y la temperatura en cada caso (15, 20 y 25 °C), con la finalidad de primero conocer el tiempo a partir del cual se alcanzaba el estado estacionario durante la reacción en continuo; es decir, el momento a partir del cual la conversión de los alcoholes se mantenía constante en el tiempo; y segundo el flujo volumétrico de alimentación bajo el

cual la velocidad de reacción no estaría afectada por los efectos de transferencia de masa.

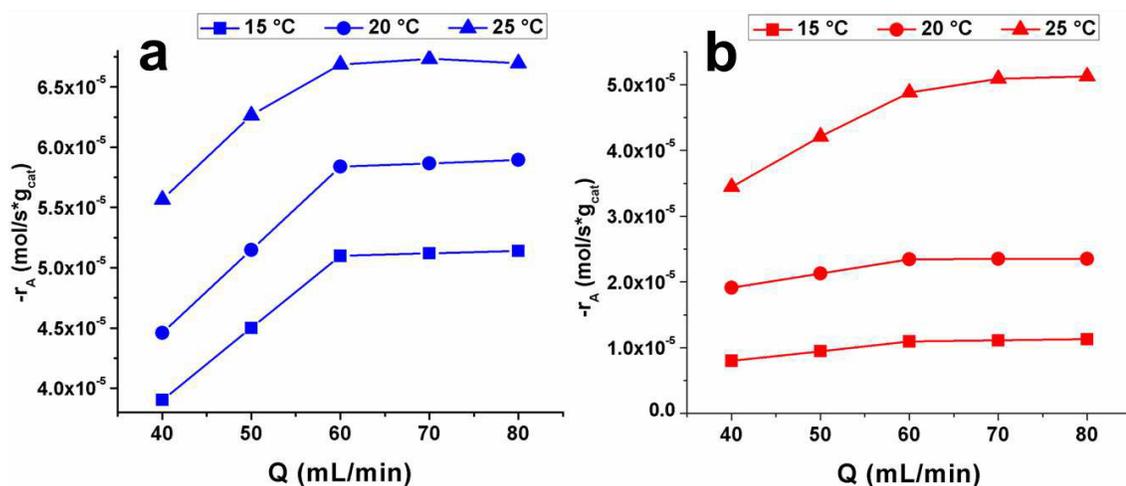


Figura 55. Tasas de las velocidades de reacción a diferentes flujos volumétricos y temperaturas de: a) Metanol y b) Etanol

Como se puede observar en las tasas de reacción para el metanol y etanol (Figuras 55a y b respectivamente), después de los 60 mL/min la velocidad de reacción tiende a permanecer constante, no viéndose afectada en adelante por la variación en el flujo volumétrico ni el cambio en la temperatura, lo que indica que a partir de este flujo en adelante el efecto de transferencia de masa parece no alterar a la reacción en continuo [189]. También es importante mencionar que el estado estacionario se logró alcanzar después de 40 minutos para todos los puntos tomados. Por ello, para todas pruebas realizadas en adelante se escogió 70 mL/min como flujo volumétrico de alimentación y siempre se esperó llegar al estado estacionario para hacer las mediciones.

Por su parte, la Tabla 14 muestra la conversión obtenida durante las pruebas catalíticas con una alimentación de 70 mL/min de la mezcla reactiva a diferentes temperaturas. Es importante notar que se observa un comportamiento similar al de las pruebas en el reactor por lotes, ya que la conversión de los alcoholes aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Donde también

se observa la competitividad entre la oxidación catalítica de los alcoholes, siendo más selectiva la oxidación del metanol que la del etanol, con valores de baja conversión por el efecto del O₂ molecular como oxidante. Es necesario mencionar que en los productos de reacción analizados en cromatografía de gases no se detectaron cantidades significativas de especies intermedias como aldehídos o ácidos orgánicos, suponiendo que todo lo que reacciona se mineraliza hacia la formación de CO₂ como se ha demostrado anteriormente.

Tabla 14. Valores de conversión de la mezcla de alcoholes a diferentes temperaturas de reacción

Temperatura (°C)	Flujo volumétrico (mL/min)	Conversión (%) ^a	
		MetOH	EtOH
15	70	26.86	5.82
20		30.78	12.33
25		34.63	26.18

Condiciones de reacción: Sistema continuo con una alimentación 70 mL/min de la mezcla de concentración equimolar metanol-etanol 0.1 M, en presencia de O₂ molecular como oxidante (burbujeado a 200 mL/min), ~2.4 g de catalizador en el reactor (~0.4 g en cada cara de la placa) y 1 h de reacción.

^a Medido por cromatografía de gases.

MetOH = Metanol, EtOH = Etanol.

Por otro lado, la Tabla 14 muestra un acelerado aumento en la conversión de etanol a medida que aumenta la temperatura, lo cual condujo a evaluar el efecto de la temperatura en las velocidades de reacción de los alcoholes durante su oxidación como se muestra en la Figura 56, pudiendo notarse que bajo esta nueva configuración de reacción en continuo la temperatura influye mayormente sobre la rapidez de reacción del etanol durante su oxidación, ya que se puede observar que a medida que aumenta la temperatura la velocidad de reacción de este se eleva en mayor proporción, mientras que en el metanol muestra un crecimiento lineal. Esto puede deberse al valor de la energía de activación, ya que como se observó anteriormente el etanol requiere mayor energía para

oxidarse. De manera que la nueva disposición en la que se encuentra el catalizador de Pt/FAU–Y en el reactor influye disminuyendo la competitividad en la oxidación de los alcoholes a medida que se incrementa la temperatura.

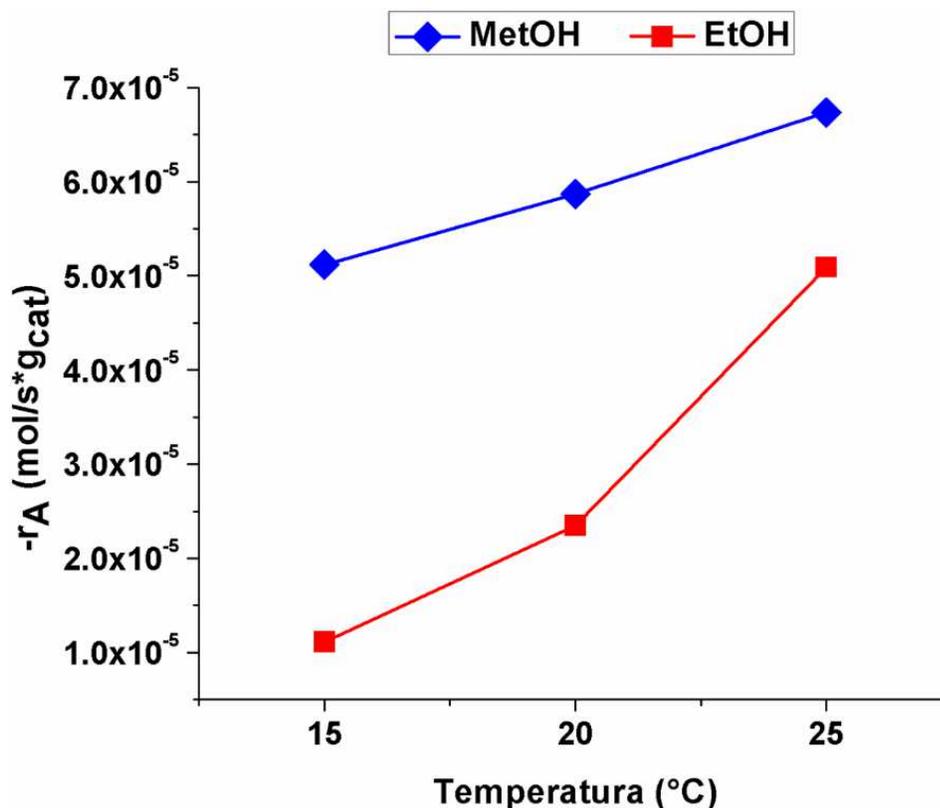


Figura 56. Tasas de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas

b. Pruebas de estabilidad

Las pruebas de estabilidad que se llevaron a cabo en continuo con el catalizador de Pt/FAU–Y bajo las mismas condiciones de reacción con una alimentación de 70 mL/min, a 25 °C y durante 12 h se muestra en la Figura 57. En la misma se puede apreciar que la estabilidad del catalizador fue evaluada midiendo la conversión de metanol y etanol en mezcla en el tiempo, donde no se observan caídas significativas en la actividad del catalizador. Para el caso del metanol sólo se observa un decremento en la conversión del 2.04%, mientras que para el etanol una disminución en la conversión del 3.12% durante las 12 h de reacción en continuo. Mostrando el catalizador durante este tiempo de prueba

un buen desempeño, donde aparentemente no se lixivia la fase activa del catalizador.

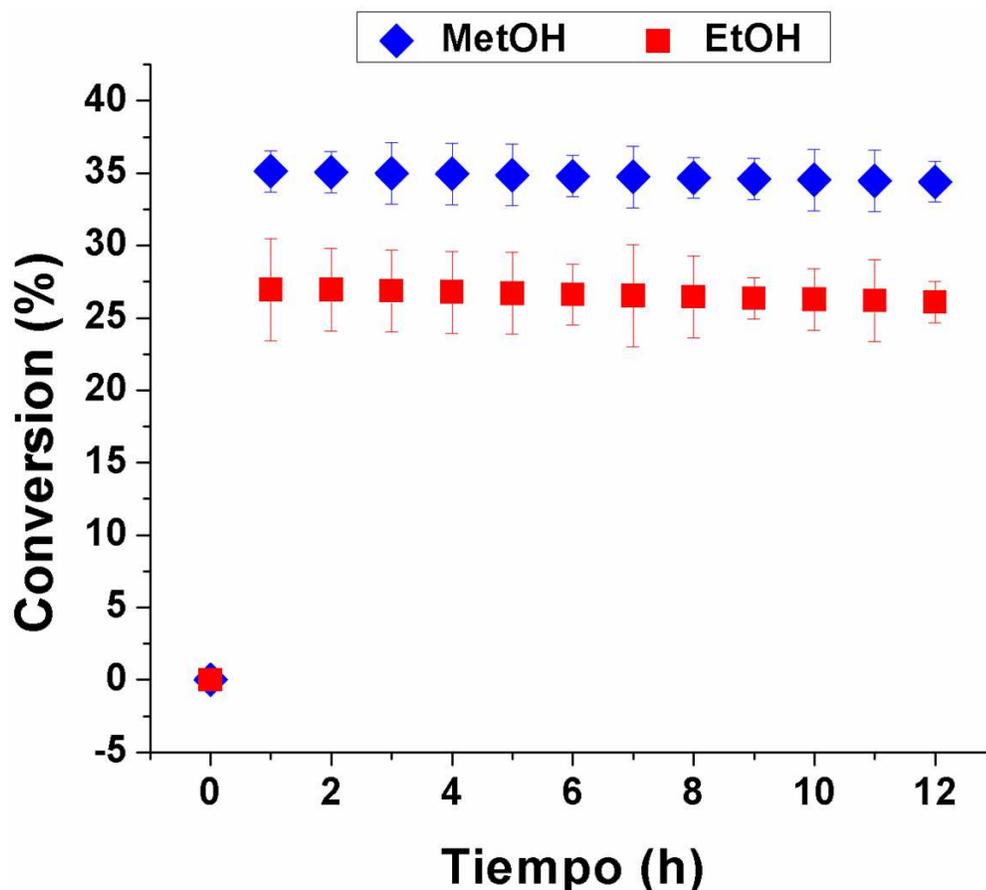


Figura 57. Estabilidad del catalizador Pd/FAU-Y durante 12 h de reacción en continuo

c. Prueba de blancos

Por último, se realizaron las pruebas sin catalizador dejando todas las demás condiciones iguales para demostrar que la reacción ocurre debido a la presencia de este y el oxidante. La tabla 15 muestra los resultados de estas pruebas, donde se puede observar que la presencia del pegamento y las placas del reactor no influyen en la actividad de la oxidación de los alcoholes y solamente esta ocurre cuando los alcoholes entran en contacto con el catalizador y el O_2 molecular como oxidante, de resto no hay reacción. También es importante

mencionar que la prueba en continuo con solamente O₂ molecular no se realizó porque ya se demostró anteriormente (sección 4.2.6) que este influye en la oxidación de los alcoholes sin la presencia del catalizador.

Tabla 15. Pruebas de blancos sin catalizador ni oxidante en continuo

Pruebas	Conversión (%) ^a	
	MetOH	EtOH
Sin catalizador y con pegamento	0.00	0.00
Sin catalizador ni pegamento	0.00	0.00

Condiciones de la prueba: Sistema continuo con una alimentación 70 mL/min de la mezcla de concentración equimolar metanol–etanol 0.1 M, a 25 °C 1 h de reacción.

^a Medido por cromatografía de gases.

MetOH = Metanol, EtOH = Etanol

4.2.14. Formación y medición de CO₂ en el reactor continuo

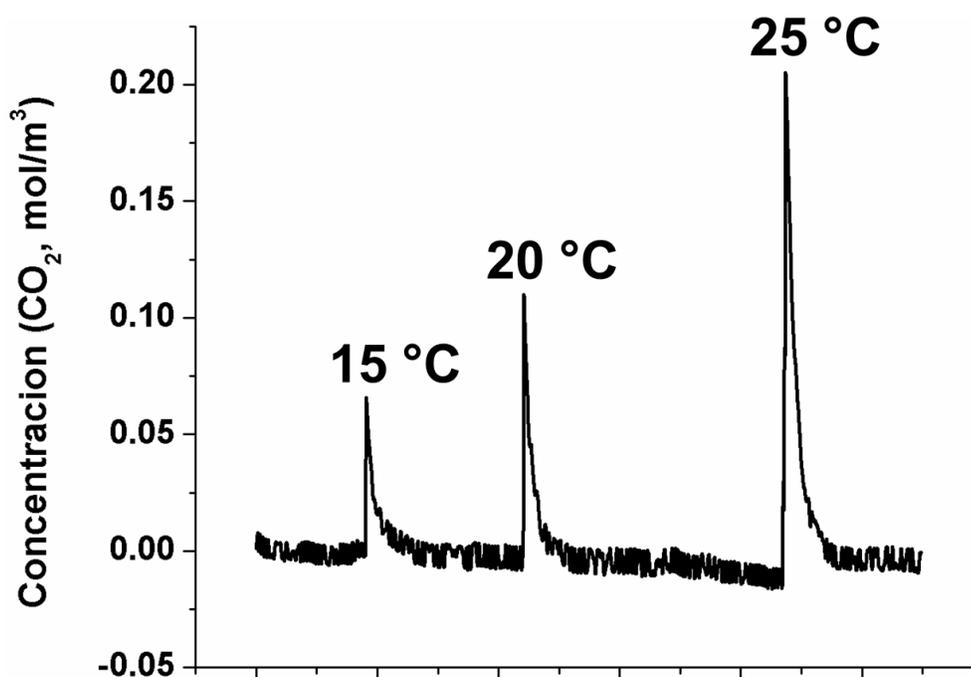


Figura 58. Medición de la concentración de CO₂ formado en el reactor continuo a diferentes temperaturas

La Figura 58 muestra los valores de concentración de CO_2 formado en la oxidación catalítica de los alcoholes a diferentes temperaturas en el reactor continuo. Como se mostró en la sección anterior se registró actividad catalítica a las temperaturas de 15, 20 y 25 °C, por tal motivo, luego de alcanzar el estado estacionario se realizó una medición puntual de la concentración de CO_2 formada de la forma que se indicó en la sección 3.2.9. Como se puede notar la concentración de formación de CO_2 se incrementa de igual forma con el aumento de la temperatura, alcanzando valores de $6.07 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ a una temperatura de reacción de 15 °C, $1.09 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$ a 20 °C y $2.04 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$ a 25 °C.

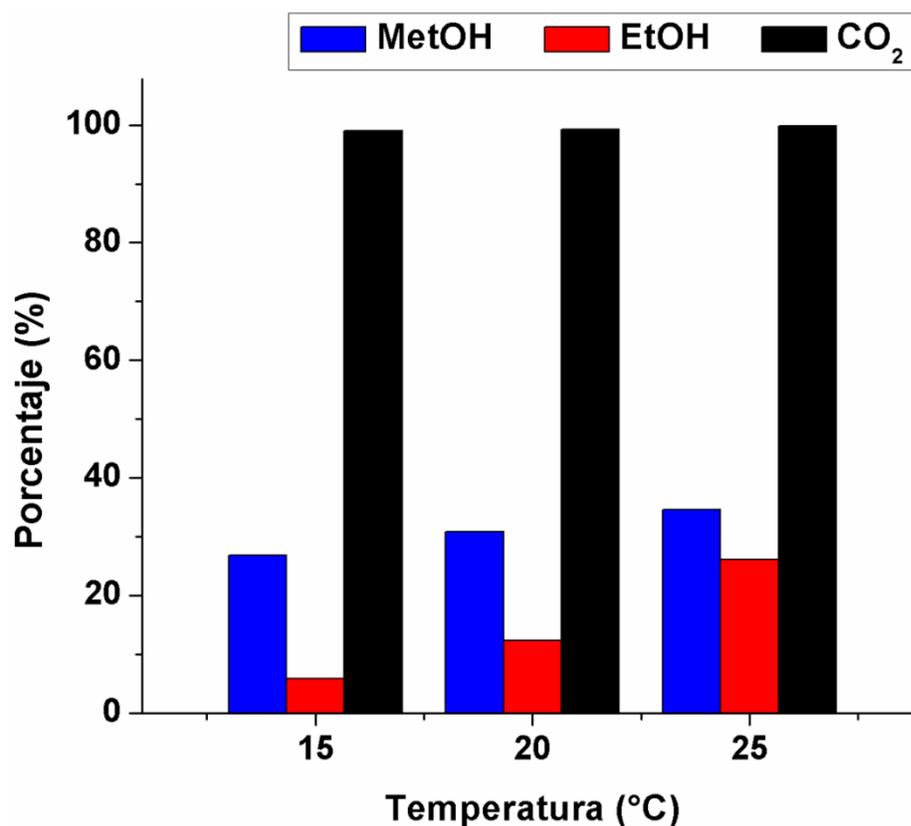


Figura 59. Conversión de los alcoholes y selectividad hacia la formación de CO_2 a diferentes temperaturas de reacción en continuo

Por otra parte, en la Figura 59 se muestran los valores de la conversión de metanol (barra azul) y etanol (barra roja) a las diferentes temperaturas luego de alcanzar el estado estacionario con las condiciones de reacción anteriormente

mencionada. Así mismo, con las concentraciones de CO₂ conocidas para cada temperatura de reacción se estimó la selectividad en la formación de CO₂ (barra negra), encontrando que para cada temperatura de reacción los moles que reaccionan de los alcoholes se convierten casi al 100% en CO₂, siendo la reacción selectiva hacia la formación de este producto como se mostró en las pruebas con el reactor por lotes con el catalizador de Pt/FAU–Y.

4.2.15. Evaluación de los efectos de transferencia de masa en el reactor continuo de placas paralelas

Antes de evaluar la cinética fue necesario tener una mejor idea acerca de lo que ocurre dentro del reactor de placas paralelas, para ello se llevó a cabo un estudio de transferencia de masa siguiendo la metodología que se muestra en la sección 3.2.11. En la Tabla 16 se muestran las dimensiones del reactor de placas paralelas que fueron empleadas para los cálculos del efecto de transferencia de masa en el mismo.

Tabla 16. Dimensiones del reactor de placas paralelas

Dimensión	Valor
Largo (L)	20 cm
Alto (h)	15 cm
Espesor (s)	2 cm
Área transversal (A _T)	30 cm ²
Diámetro equivalente (d _e)	3.53 cm

El diámetro equivalente para un ducto rectangular [189] se calculó con la ecuación (47).

$$d_e = \frac{2hs}{h+s} \quad (47)$$

Fue necesario el cálculo del número de Reynolds, utilizando la ecuación (48), para así saber el régimen de flujo en el que se trabajaba.

$$Re = \frac{d_e u \rho}{\mu} \quad (48)$$

De donde u es la velocidad media del flujo, ρ es la densidad del fluido y μ es la viscosidad dinámica de la mezcla. La velocidad media fue calculada como muestra la ecuación (49), para un flujo Q de 70 mL/min y el área transversal A_T mostrada en la Tabla 19.

$$u = \frac{Q}{A_T} \quad (49)$$

Las propiedades físicas y de transportes fueron calculadas y se muestran en la Tabla 17. Es importante mencionar que las densidades y viscosidades utilizadas para los cálculos fueron tomadas de tablas de correlación de las propiedades del agua [190] debido a las bajas de concentraciones de los alcoholes que se utilizaron (por debajo de 0.4% en volumen).

Tabla 17. Propiedades físicas y de transporte para el sistema de reacción de la mezcla de alcoholes a diferentes temperaturas

Propiedad	15 °C	20 °C	25 °C
D_{AB} (m ² /s)	8.21×10^{-4}	9.45×10^{-4}	1.08×10^{-3}
μ (kg/m*s)	1.14×10^{-3}	1.00×10^{-3}	8.91×10^{-4}
ρ (kg/m ³)	999.1	998.2	997.0
Re	12.0396	13.6598	15.3584
Sc	8.76×10^3	6.71×10^3	5.22×10^3
Sh_e	122.16	137.07	361.21

Los valores del número de Reynolds indican que el régimen de flujo en el que se trabajó es laminar, lo que implica que está ocurriendo un fenómeno de

transferencia de masa dentro del sistema de placas paralelas debido al perfil de concentraciones que se forma con este tipo de régimen. Con los valores mostrados en la Tabla 17 se calcularon los valores del coeficiente externo de transferencia de masa (k_{me}), por la correlación del número de Sherwood y la difusividad (ecuación 7), a diferentes temperaturas como se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18. Coeficiente externo de transferencia de masa evaluado según las propiedades de la Tabla 17

Temperatura (°C)	k_{me} (m/s)
15	0.2508
20	0.3240
25	0.9752

Como es bien sabido, en un sistema reactivo la etapa controlante es la reacción química cuando el coeficiente de transferencia de masa es mayor a la constante cinética, donde la concentración en el seno del fluido y en la capa límite son aproximadamente las mismas [130]. Al comparar el valor del coeficiente de transferencia de masa calculados en la Tabla 18 con las constantes cinéticas de reacción de la Tabla 21 se puede evidenciar que a las diferentes temperaturas se cumple este principio, donde la etapa controlante del sistema es la reacción química. Para corroborar esta aseveración la Figura 60 muestra la razón $\frac{\Delta C}{C_{Ab}}$ como una función de las concentraciones iniciales del reactivo a las diferentes temperaturas de operación para las pruebas catalíticas de oxidación en el reactor continuo.

Como se puede observar en la Figura 60 los efectos de transferencia de masa sólo son relevantes a la concentración inicial de metanol y etanol más baja (0.05 mol/L) para las diferentes temperaturas, que de acuerdo con el principio de la ecuación (14), la razón $\frac{\Delta C}{C_{Ab}} > 0.02$, indica que a esta concentración la etapa

controlante es debido a la transferencia de masa, donde las concentraciones en el seno líquido y la capa límite llegan a ser distintas. Sin embargo, a las otras concentraciones se puede notar que el efecto de transferencia de masa no es relevante siendo controlado por el régimen cinético de la reacción de acuerdo con el criterio antes mencionado.

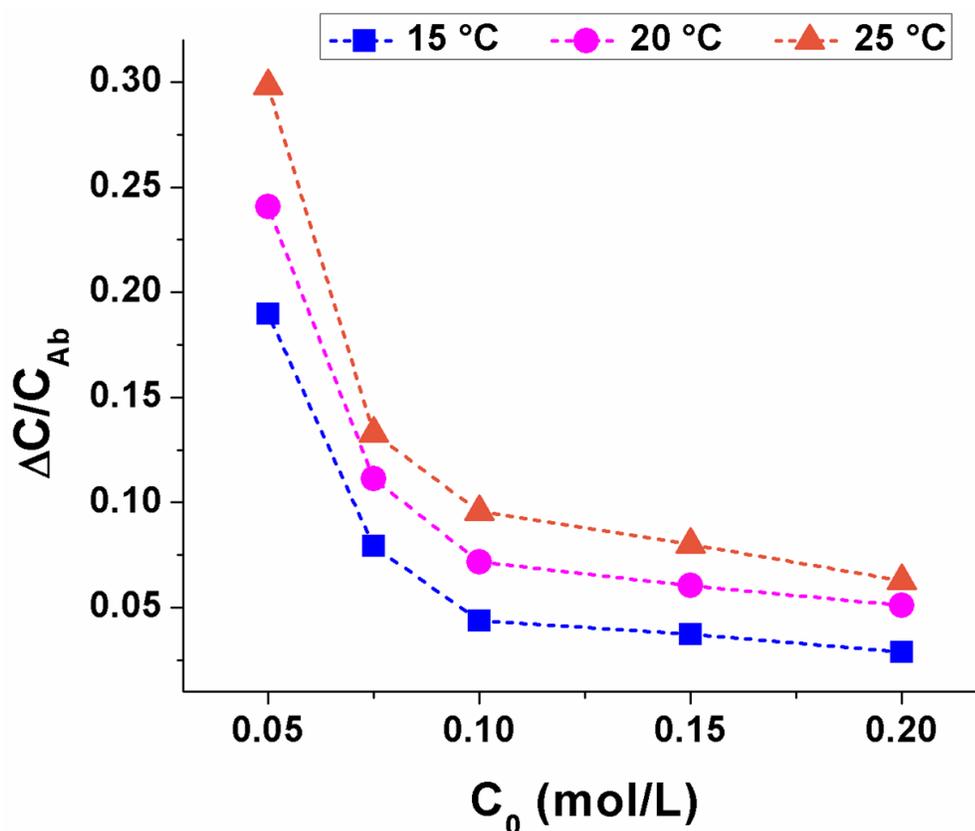


Figura 60. Efecto de transferencia de masa para el catalizador de Pt/FAU-Y

De acuerdo con este resultado observado, los trabajos reportados por Gutenwik *et al.*, y Wilén *et al.*, también muestran un comportamiento similar al evaluar la transferencia de masa en un reactor catalítico, donde a bajas concentraciones del reactante observan que la reacción es limitada por la transferencia de masa, el cual es atribuido al impedimento de la difusión que ocurre a bajas concentraciones ya que el aumento en la velocidad de reacción supera dicho impedimento, siendo la etapa controlante el régimen cinético [191,192]. Esta contribución coincide con lo observado en este trabajo, ya que la

velocidad de reacción (r'_A) fue aumentando a medida que aumentaba la concentración inicial del metanol. En resumen, el sistema de placas paralelas no se vio afectado por la geometría del reactor ni limitado por la transferencia de masa externa a concentraciones iniciales del reactante mayores a 0.05 mol/L a pesar de los bajos flujos utilizados en los experimentos.

4.2.16. Evaluación de la cinética en el reactor continuo de placas paralelas

Por último, se realizaron las pruebas de actividad en continuo a diferentes temperaturas (15, 20 y 25 °C) para la determinación de la cinética en la oxidación catalítica de la mezcla de alcoholes en presencia de O₂ molecular como oxidante y con el catalizador de Pt/FAU–Y, que mostró mejor desempeño. Los datos experimentales obtenidos fueron graficados y cotejados con el modelo teórico que mostró el mejor ajuste (Figura 60). De los tres modelos cinéticos mostrados en la sección 3.2.13 se logró un buen ajuste con el mecanismo de Langmuir Hinshelwood (Modelo M6). La Tabla 19 muestra los modelos M4, M5 y M6 para las diferentes temperaturas con su respectivo coeficiente de determinación (R²).

Tabla 19. Modelos de ajuste empleados para el reactor continuo

Modelo	Temperatura (°C)	Coeficiente de determinación (R ²)	
		MetOH	EtOH
M4 $-r_A = \frac{k_A K_A C_A}{1 + K_A C_A}$	15	0.9874	0.9099
	20	0.9879	0.8808
	25	0.9954	0.8698
M5 $-r_A = \frac{k_A C_A}{1 + k_A C_A}$	15	0.8311	0.5861
	20	0.8651	0.4161
	25	0.9074	0.3221
M6 $-r_A = \frac{k_A K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_O C_O)^2}$	15	0.9985	0.9978
	20	0.9982	0.9989
	25	0.9996	0.9998

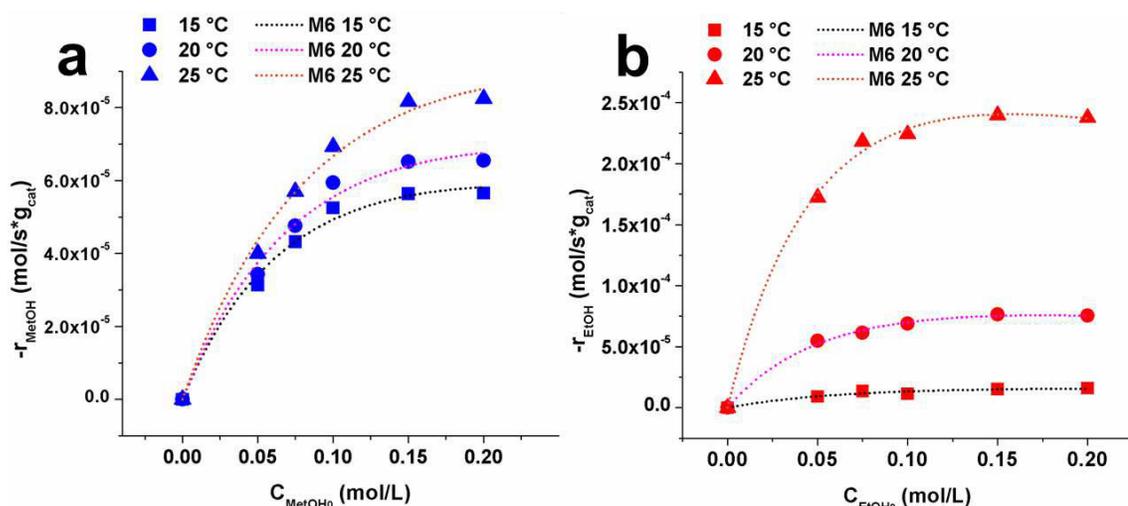


Figura 61. Cinéticas de la oxidación catalítica a 15, 20 y 25 °C con ajuste del modelo M6 de: a) metanol y b) etanol

Como se muestra en la Tabla 19, el modelo M6 presentó los mejores valores de R^2 a las temperaturas de 15, 20 y 25 °C en comparación a los modelos M4 y M5, correspondiendo la cinética de la reacción en estudio a un mecanismo de L–H. En la Figura 61 se muestran las cinéticas de reacción de la oxidación catalítica de la mezcla de alcoholes en continuo a las diferentes temperaturas en presencia de O_2 molecular como oxidante, donde los puntos de color azul representan los valores de experimentales de la rapidez de reacción de metanol a las diferentes temperaturas, los de color rojo representan al etanol y las líneas segmentadas a las velocidades de reacción teóricas ajustadas por el modelo M6, en el cual se evidencia que dicho ajuste del modelo propuesto representa bien los datos experimentales. Además, se puede observar también que la velocidad de reacción de los alcoholes tiende a aumentar a medida que se incrementa la temperatura. Es importante mencionar que el mecanismo L–H del modelo M6 considera que el O_2 molecular es disociado y adsorbido en el catalizador. Los átomos de oxígeno adsorbidos reaccionan con las moléculas de los alcoholes que se han adsorbido en los mismos sitios. La adsorción en el equilibrio se produce cuando la tasa de reacción es muy lenta en la superficie en comparación con la tasa de adsorción y desorción de reactivos y una insignificante fracción de

la superficie está cubierta por productos adsorbidos [135,136]. Del ajuste realizado por el modelo M6 a los datos experimentales de la velocidad de reacción se obtuvieron las constantes de adsorción y los parámetros cinéticos a diferentes temperaturas como se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Parámetros cinéticos del ajuste con el modelo M6

Catalizador	Temperatura (°C)	Modelo	Parámetros cinéticos			
			MetOH		EtOH	
			k_A (m ³ /min*g _{cat})	K_A (m ³ /mol)	k_A (m ³ /min*g _{cat})	K_A (m ³ /mol)
Pt/FAU– Y	15	M6	2.82×10^{-4}	3.4238	6.27×10^{-5}	6.3547
	20		3.38×10^{-4}	3.1762	3.03×10^{-4}	5.2287
	25		4.36×10^{-4}	2.4987	9.62×10^{-4}	4.6648

Luego de procesar dichos datos con las ecuaciones linealizadas de Arrhenius (para los valores de k_A) y de Van't Hoff (para los valores de K_A) se obtuvieron las constantes cinéticas (E_a y A_0) y las propiedades termodinámicas de adsorción (ΔH° y ΔS°) respectivamente con un coeficiente de determinación $R^2 > 0.998$ para todos los casos, los cuales se muestran en la Tabla 21. La ecuación de Van't Hoff linealizada es la que se muestra a continuación:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (50)$$

Donde,

K = Constante de equilibrio termodinámico (adimensional)

ΔS° = Cambio de entropía estándar de la reacción (J/mol*K)

ΔH° = Cambio de entalpía estándar de la reacción (J/mol)

R = Constante de los gases (8.314 J/mol*K)

T = Temperatura absoluta (K)

Tabla 21. Propiedades termodinámicas de adsorción y constantes cinéticas

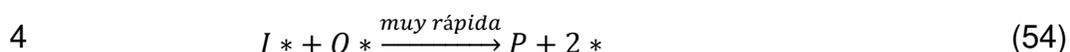
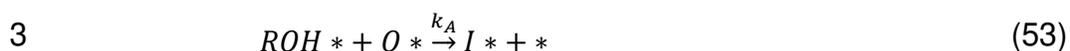
Catalizador	Sustrato	Propiedades			
		Constantes cinéticas		termodinámicas de adsorción	
		E_a (kJ/mol)	A_0 (m ³ /min*g _{cat})	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol*K)
Pt/FAU-Y	MetOH	72.22	3.81×10^2	-24.23	-73.01
	EtOH	121.74	2.15×10^{37}	-22.11	-61.47

La energía de activación aparente calculada para la oxidación de metanol en presencia de O₂ molecular en el reactor continuo fue de 72.22 kJ/mol, mientras que la calculada en el reactor por lotes fue de 72.31 kJ/mol, valores muy parecidos. Aunque por otro lado, para el etanol fue de 121.74 kJ/mol en el reactor continuo vs 143.17 kJ/mol en el reactor por lotes, donde se evidencia la disminución del valor en el reactor continuo. Esto sugiere que la reacción en la configuración del reactor de placas paralelas y la disposición del catalizador mantuvo prácticamente el mismo tipo de mecanismo reacción, donde energéticamente la reacción de oxidación de etanol en continuo requiere de mayor energía para poderse llevar a cabo. Es importante indicar que para el flujo volumétrico de alimentación que se manejó (70 mL/min durante 1 hora) y con un tiempo espacial LSHV de 29.17 mL/min*g_{cat}, la reacción de oxidación catalítica de la mezcla de alcoholes en el reactor de placas paralelas sostuvo casi que el mismo valor de energía de activación, favoreciendo más a la oxidación de etanol, indicando también que dicha reacción es gobernada por la química de la reacción que por algún efecto de transferencia de masa. Por lo tanto, el mecanismo de reacción superficial propuesto según el modelo M6 de L-H supone que la reacción en general se lleva a cabo de la siguiente manera:

Etapa 1: Adsorción y desorción de reactivos



Etapa 2: Reacción superficial



Donde, el paso limitante es la tasa de reacción superficial (paso 3), K_A y K_O son constantes de equilibrio para la adsorción de cada alcohol y oxígeno respectivamente, k_A es la constante cinética de superficie de reacción y $*$ representa al sitio activo donde se adsorben y desorben las especies. ROH se refiere a la especie del alcohol que reacciona y ROH* al alcohol adsorbido en el sitio, igual que con el O₂ en el paso 2. Como se puede notar en las ecuaciones (51–54) el mecanismo L–H propuesto comprende una primera etapa donde las especies reactantes se adsorben superficialmente a los sitios activos (pasos 1 y 2). Luego en la segunda etapa reactiva las especies adsorbidas reaccionan entre si generando productos intermedios adsorbidos (I*, paso 3), los cuales vuelven a reaccionar con la especie oxidante adsorbida para rápidamente formar el producto de reacción (paso 4). Todo esto coincide con el análisis de transferencia de masa realizado, en donde se encontró que la reacción catalítica se llevó a cabo en el régimen cinético.

Por último, se validó el ajuste proporcionado por el modelo M6 (basado en un mecanismo de L–H) para los valores obtenidos de las propiedades termodinámicas de adsorción, empleando para ello los criterios de Vannice [193], los cuales se muestran a continuación:

- 1°: La adsorción es invariablemente exotérmica, por lo tanto, la entalpía de adsorción debe ser negativa.
- 2°: La entropía debe disminuir después de la adsorción, por lo tanto, $\Delta S_{ads}^{\circ} = S_{ads}^{\circ} - S_{ac}^{\circ} < 0$, donde S_{ac}° es la entropía estándar de metanol y etanol en fase acuosa con un valor aproximado en cada caso de 126.8 J/mol*K y 161.0 J/mol*K respectivamente [136].
- 3°: Una molécula o átomo no puede perder más entropía de la que se tiene después del proceso de adsorción; así, $|\Delta S_{ads}^{\circ}| < S_{ac}^{\circ}$.

Como se observa en la Tabla 21, los parámetros reportados satisfacen todos los criterios de Vannice. Además, coinciden bastante bien con los valores de las propiedades termodinámicas de adsorción que reportan Andreasen *et al.*, en el estudio cinético de la oxidación catalítica de metanol y etanol, quienes también explicaron la contribución de dichas propiedades, ya que para el desarrollo paso a paso de un mecanismo L–H, permiten estimar la constante de equilibrio global y de ella deducir si los pasos limitantes del mecanismo pueden ser considerados o no como reacciones irreversibles para la discretización del modelo [135].

4.2.17. Mecanismo de reacción propuesto mediante la caracterización *in-situ* por espectroscopía infrarroja en modo reflectancia difusa (DRIFTS)

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas y cinéticas, el catalizador Pt/FAU–Y sintetizado por el método de impregnación húmeda fue el que mostró el mejor desempeño en la reacción de oxidación de los alcoholes. Por ello, se eligió este catalizador para realizar pruebas de reactividad con los componentes de la mezcla reactiva y pruebas de caracterización en condiciones de reacción por DRIFTS. El objetivo de estos experimentos fue encontrar evidencia de los posibles mecanismos de reacción.

La Figura 62 muestra la evolución en el tiempo de los espectros IR del catalizador Pt/FAU–Y en la reacción *in-situ* de oxidación de metanol con O₂ como oxidante. De igual forma en la Tabla 22 se muestran la lista de las asignaciones de las bandas relacionadas con dicha figura. Se pueden observar 3 bandas en todos los espectros a 3548 cm⁻¹ relacionada a las vibraciones de doblamiento del agua para el caso del catalizador y el OH del alcohol en el resto de los espectros [26], la segunda a 1357 cm⁻¹ que se asigna a las vibraciones de estiramiento asimétrico interior de los tetraedros TO₄ (T = Si o Al), y la tercera banda a 617 cm⁻¹ se asigna al estiramiento simétrico de los tetraedros TO₄ que son características en la FAU-Y [127]. Por su parte, es interesante observar que luego de saturar el catalizador con metanol a 2962 cm⁻¹ aparece la banda asignada al estiramiento C-H del grupo alifático del alcohol [194] y se puede ver que esta en el tiempo disminuye su intensidad, lo que indica que el alcohol se consume producto de la reacción. Ahora bien, la formación de CO₂ como producto principal de reacción se evidencia en la banda que es asignada a 2314 cm⁻¹ [96], la cual luego de los 10 min aparece y comienza a disminuir su intensidad en el tiempo, debido a que se forma y se desorbe del catalizador en fase gaseosa a las condiciones de reacción, tal y como se muestra en la medición de la concentración de CO₂ de la Figura 47b. Por otro lado, a 1172 cm⁻¹ y a 1018 cm⁻¹ aparecen 2 bandas que están asignadas a las vibraciones de oscilación y estiramiento de los grupos C-H y C-O respectivamente, los cuales hacen referencia a la formación de las especies de aldehído y ácido orgánico que se forman en pequeñas trazas como se mostró anteriormente y al metanol respectivamente [195]. Es interesante observar que a un tiempo inicial de 0 min la banda de 1172 cm⁻¹ no está presente sino que aparece a partir de los 10 min y se mantiene a lo largo de la reacción, lo que indica que ocurre la formación en trazas de las especies de formaldehído y ácido fórmico como se mostró en la Tabla 9. Aunque la banda de 1018 cm⁻¹ está presente desde el tiempo inicial y va disminuyendo su intensidad mientras que ocurre la reacción, lo que sugiere que es una banda característica del metanol que está reaccionando.

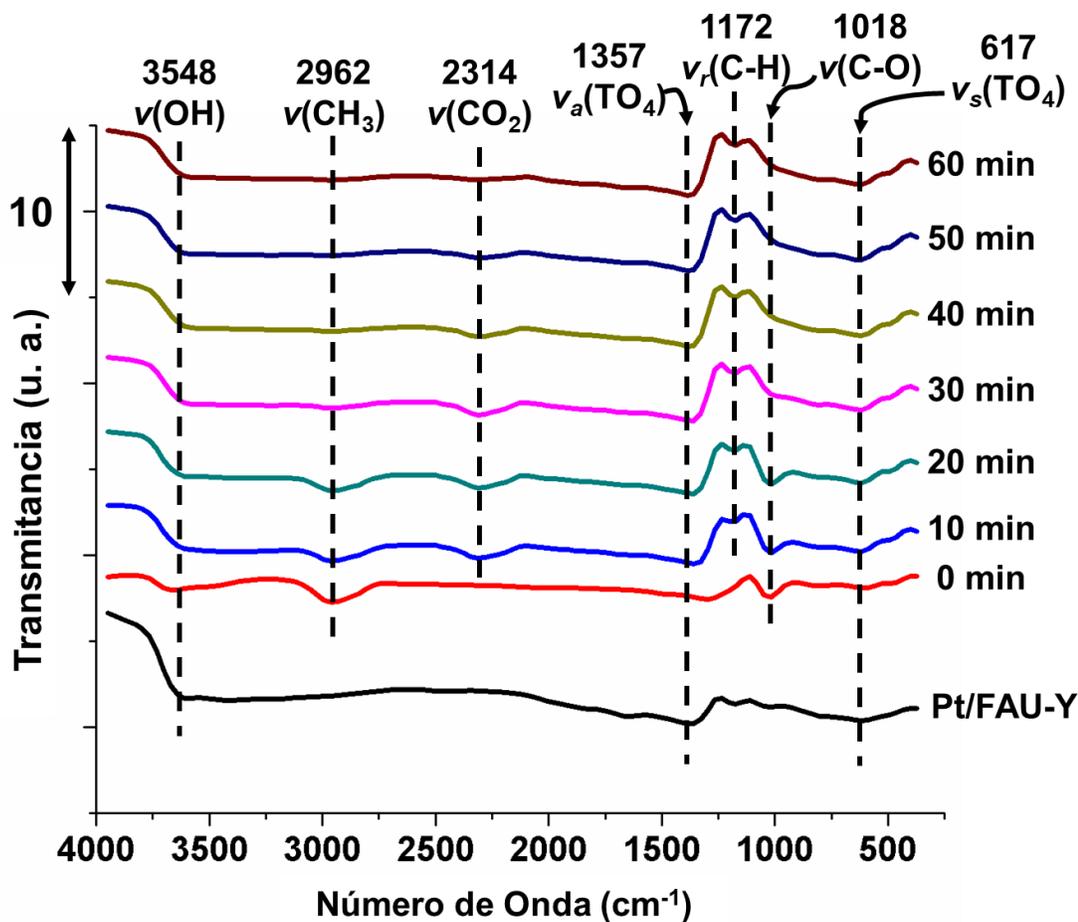


Figura 62. Evolución de los espectros IR del catalizador Pt/FAU-Y en la reacción de oxidación de metanol con O_2 como oxidante a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de 0 a 60 min.

Tabla 22. Asignación de bandas del catalizador Pt/FAU-Y en la reacción de oxidación de metanol con O_2 como oxidante a $25\text{ }^\circ\text{C}$

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación	Referencia
3548	$\nu(OH)$	[26]
2962	$\nu(CH_3)$	[194]
2314	$\nu(CO_2)$	[96]
1357	$\nu_a(TO_4)$	[127]
1172	$\nu_r(C-H)$	[195]

1018	$\nu(C - O)$	[195]
617	$\nu_s(TO_4)$	[127]

En este mismo sentido, la Figura 63 muestra la evolución en el tiempo de los espectros IR del catalizador Pt/FAU–Y en la reacción *in-situ* de oxidación de etanol con O₂ como oxidante. De igual forma en la Tabla 23 se muestran la lista de las asignaciones de las bandas relacionadas con dicha figura. En este caso se pueden observar las 3 bandas características del soporte a 3548 cm⁻¹, 1357 cm⁻¹ y 617 cm⁻¹ relacionada a las vibraciones de doblamiento del agua para el caso del catalizador y el OH del alcohol en el resto de los espectros, a las vibraciones de estiramiento asimétrico interior de los tetraedros TO₄ y al estiramiento simétrico de los tetraedros TO₄. Por su parte, es interesante observar que luego de saturar el catalizador con etanol a 2931 cm⁻¹ aparece la banda asignada al estiramiento C-H del grupo alifático del alcohol [195], la cual va disminuyendo su intensidad luego que el alcohol reacciona. Aunque a diferencia del metanol se puede observar como a los 60 min la banda de este sigue manteniendo intensidad, lo que indica que reacciona en menos grado que el metanol. De esta forma se observa que la banda a 2314 cm⁻¹ la cual es asignada al CO₂ casi no se aprecia en comparación al espectro del metanol, donde se tuvo que aumentar el espectro para poderlo apreciar mejor como se observa al lado derecho de la Figura 63, donde se observan las trazas de CO₂ que se forman por la oxidación del etanol, lo cual coincide con lo que muestra el modelo cinético de formación de CO₂. Por último, el mismo comportamiento fue observado con las bandas de 1172 cm⁻¹ y 1018 cm⁻¹ que están asignadas a las vibraciones de oscilación y estiramiento de los grupos C-H y C-O respectivamente, los cuales hacen referencia a la formación de las especies de aldehído y ácido orgánico que se forman en pequeñas trazas y al metanol respectivamente, donde igual se observa que a un tiempo inicial de 0 min la banda de 1172 cm⁻¹ no está presente sino que aparece a partir de los 10 min, lo que indica que ocurre la formación en trazas de las especies de acetaldehído y ácido acético como se mostró en la Tabla 9. Y la banda de 1018 cm⁻¹ está

presente desde el tiempo inicial y va disminuyendo su intensidad mientras que ocurre la reacción, lo que sugiere que es una banda característica del etanol que se está consumiendo.

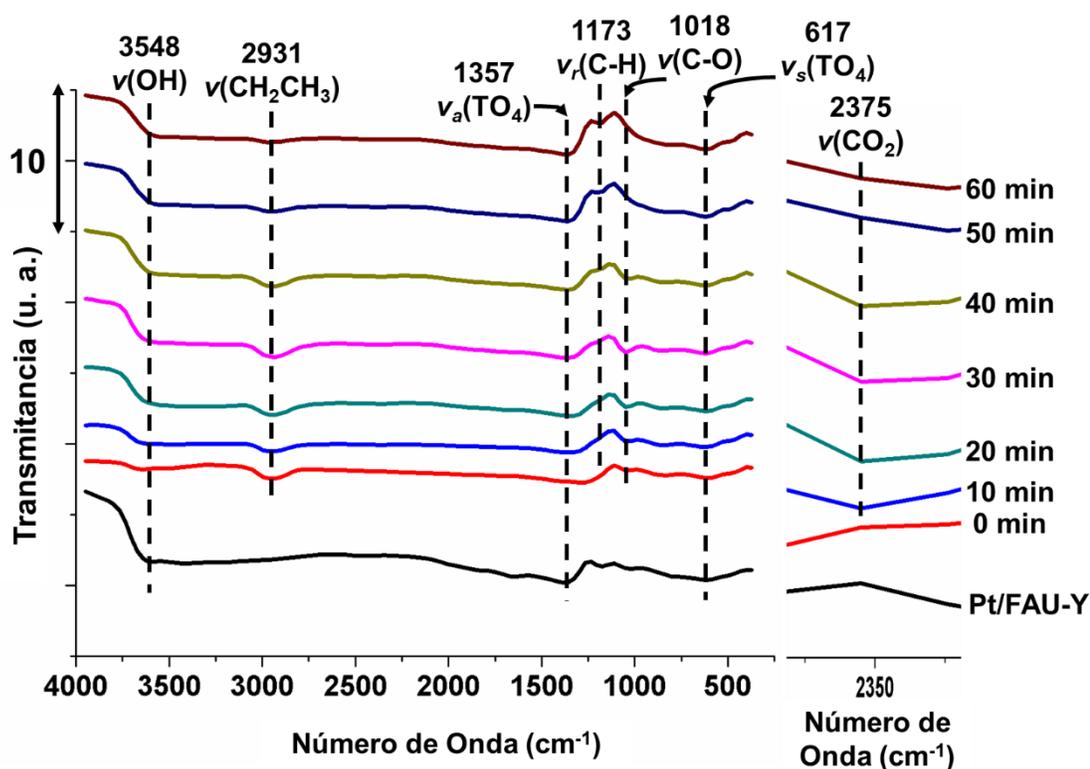


Figura 63. Evolución de los espectros IR del catalizador Pt/FAU-Y en la reacción de oxidación de etanol con O_2 como oxidante a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de 0 a 60 min.

Tabla 23. Asignación de bandas del catalizador Pt/FAU-Y en la reacción de oxidación de etanol con O_2 como oxidante a $25\text{ }^\circ\text{C}$

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación	Referencia
3548	$\nu(OH)$	[26]
2931	$\nu(CH_2CH_3)$	[194]
2375	$\nu(CO_2)$	[96]
1357	$\nu_a(TO_4)$	[127]
1173	$\nu_r(C-H)$	[195]

1018	$\nu(C - O)$	[195]
617	$\nu_a(SiO_4)$	[127]

De esta forma, los análisis de DRIFT vienen a confirmar lo mostrado en las pruebas de actividad y cinética, donde se observa la competitividad entre la reacción favorecida hacia la oxidación de metanol más que etanol con el catalizador Pt/FAU-Y, que confirma aún más la hipótesis planteada en el hecho de que dicho catalizador actúa como un tamiz molecular. Es por ello por lo que la Figura 64 representa este comportamiento donde debido al tamaño de la molécula, el poro del soporte y la nanopartícula de la fase activa es posible que las moléculas de metanol sean oxidadas más favorecidamente que las de etanol.

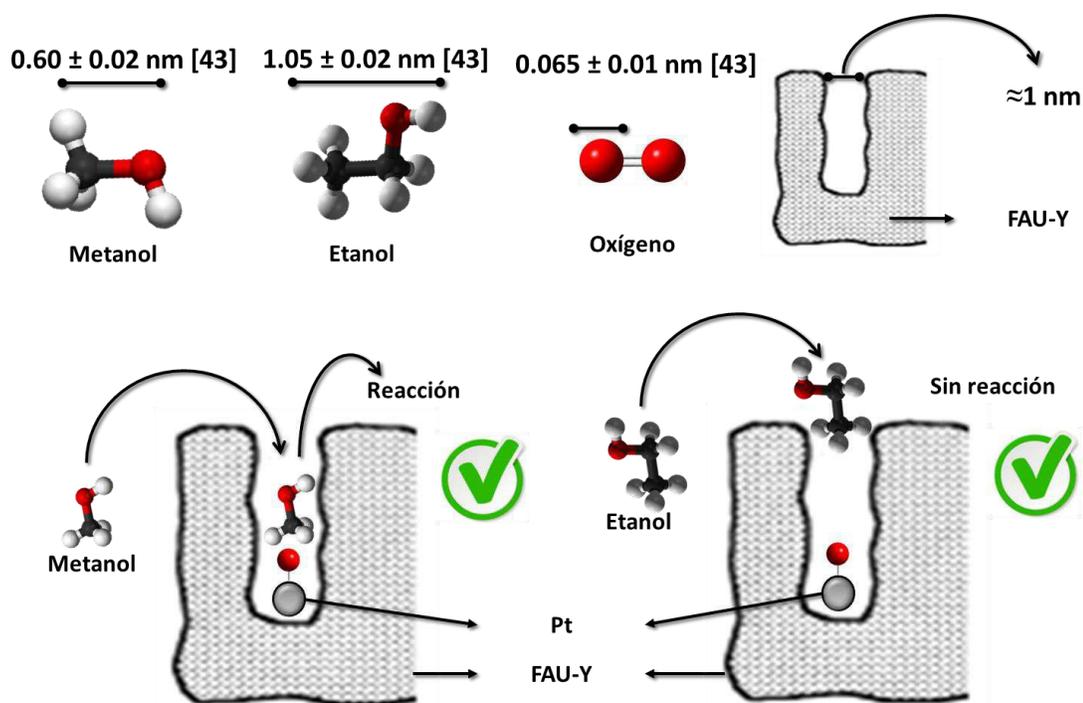


Figura 64. Mecanismo de reacción propuesto en la oxidación competitiva de la mezcla de alcoholes metanol-etanol.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES



Methanol
Methylalkohol
 $\text{CH}_3\text{-OH}$
R: 11-23/24/25-
39/23/24/25
S: 7-16-36/37-45
Giftklasse: 3

INFORM YOURSELF.

WARN OTHERS.

SAVE LIVES.

5.1. Conclusiones

FASE I:

- Se desarrolló un método directo de reacciones catalíticas y fotocatalíticas para la oxidación de alcoholes primarios y determinar el contenido de metanol en mezclas de alcoholes, como por ejemplo las bebidas alcohólicas caseras, mediante electroforesis capilar.
- Se desarrolló un modelo cinético para la preparación del catalizador de Cu/ γ -Al₂O₃. El método de preparación, la carga de cobre y la temperatura de calcinación se consideraron factores importantes para la estructura y dispersión de los catalizadores de Cu/ γ -Al₂O₃ e influyeron en el rendimiento catalítico de los catalizadores.
- El papel del soporte de γ -Al₂O₃ fue esencial durante la preparación del catalizador y la actividad catalítica ya que permitió una buena dispersión de la fase activa sobre sí misma durante la preparación del catalizador, se mantuvo aproximadamente el área superficial antes (199.1 m²/g) y después (195.8 m²/g) de agregar el cobre.
- Los resultados, basados en los parámetros cinéticos obtenidos, sugirieron que se mantuvo una interacción química entre el cobre y el soporte durante el proceso: desde la adición de la sal de cobre hasta la formación de cobre elemental.
- Se confirmó la interacción química entre el soporte y la fase activa por la formación de la fase CuAl₂O₄ durante la preparación del catalizador, comprobada mediante HRTEM y XPS, la cual podría haberse promovido la formación y el crecimiento de las nanopartículas de cobre metálico.

- Los resultados han demostrado que la reacción fotocatalítica tuvo un mejor desempeño hacia la oxidación del metanol (con un rendimiento hacia la formación de ácido fórmico de 99.98% y de ácido acético de 61.23%) y la reacción catalítica hacia la oxidación del etanol (con un rendimiento hacia la formación de ácido acético de 99.99% y de ácido fórmico de 27.47%).
- En el caso de la oxidación fotocatalítica, este comportamiento se atribuyó a las propiedades estructurales del catalizador, la baja superficie y el mayor tamaño de poros que tiene el TiO_2 en comparación con la alúmina, el cual permite que el etanol se adsorba fácilmente en los poros saturando la superficie debido a la alta concentración en la mezcla, y luego el metanol podría transportarse a los sitios activos de TiO_2 donde se produce el mecanismo fotocatalítico.
- Para la oxidación del catalizador, se asume que las moléculas de metanol y etanol son convertidas en especies de aldehídos. Entonces, solo las moléculas de intermediarios de acetaldehído se catalizan en la superficie hacia especies de acetato, que se descomponen en ácido acético, donde la fase de CuAl_2O_4 podría asumir un papel como una fase activa durante la reacción debido a la disponibilidad de sitios vacantes para reacciones de oxidación.
- Las moléculas de formaldehído no pueden formar especies de formato, que tienen menos estabilidad química. Finalmente, se oxidan a ácido fórmico por el exceso de $t\text{-BuOOH}$, pero esta oxidación se produce en menor proporción que la formación catalítica de ácido acético.

FASE II:

- Se logró diseñar un sistema de reacción catalítico en continuo capaz de oxidar competitivamente al metanol en mezcla con el etanol en fase líquida y

en presencia de O₂ molecular como oxidante, agua como solvente y a temperatura ambiente.

- El catalizador de Pt/FAU–Y mostró el mejor desempeño en la oxidación competitiva de metanol (conversión de 99.98%), lo cual se atribuyó a las propiedades texturales del soporte que modificaron la dispersión de Pt y el tamaño de partícula durante su síntesis, ya que durante la preparación del catalizador la mayoría de las partículas de Pt alcanzaron tamaños entre 0.4 y 2 nm como se evidenció por STEM, los cuales posiblemente se estén posicionando en los poros del soporte asumiendo un comportamiento de tamiz molecular.
- Se determinó que en la oxidación catalítica de los alcoholes en fase acuosa el H₂O₂ mostró mejor desempeño como oxidante que el O₂ molecular, ya que la solubilidad de este último en un medio líquido disminuye con el incremento de la temperatura (8.3 mg/L a 25 °C, 9.1 mg/L a 20 °C y 10.1 mg/L a 15 °C), y debido a que la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (25 °C) resulta más difícil para el O₂ poderse disolver en el medio acuoso.
- El rol de la faujasita Y como soporte fue determinante, debido a sus buenas propiedades texturales en comparación con los otros soportes empleados, también se observó que tuvo actividad catalítica en la oxidación de los alcoholes, siendo selectiva hacia la formación de aldehídos, promoviendo así la actividad del catalizador.
- El principal producto de reacción obtenido con el catalizador de Pt/FAU–Y tanto en el reactor por lotes como en el continuo fue el CO₂, con una selectividad mayor al 99%, indicando que la reacción de oxidación llega hasta la mineralización de los alcoholes, donde para el sistema por lotes se obtuvieron rendimientos del producto de 99.47% en presencia de H₂O₂ como

oxidante y 98.55% en presencia de O₂ molecular como oxidante, luego del balance de masa realizado.

- La caracterización del catalizador de Pd/FAU–Y dejó ver que sufrió modificaciones durante su síntesis, ya que sus propiedades texturales cambiaron debido a los iones nitratos de la sal precursora de este que al liberarse alteraron dichas propiedades. Lo cual condujo a que las partículas de Pd superficial formaran clústeres de tamaños de partículas entre 6 y 12 nm como se evidenció por STEM y por UV–Vis. Por XPS y HRTEM se evidenció que en este se encontraron presente las fases de Pd elemental en mayor concentración y PdO, lo cual explicó porque este catalizador no mostró el mismo desempeño que el de Pt/FAU–Y
- La evaluación de la cinética de reacción en el reactor por lotes se ajustó a un modelo de primer orden en presencia de ambos oxidantes, del cual se obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos E_a y A_0 , donde se observó que dichos valores fueron coherentes a la competitividad en la oxidación de las moléculas de metanol sobre las de etanol, ya que en presencia de ambos oxidantes la E_a del metanol fue menor a la del etanol, lo que indica que el sistema de reacción requirió menos energía para convertir al metanol que el etanol. Por otro lado, los valores de E_a aparente obtenidos indicaron que un mecanismo de transporte no es el proceso dominante en la reacción, sino un mecanismo químico.
- En las pruebas de actividad del reactor continuo se evidenció que la temperatura influye mayormente sobre la rapidez de reacción del etanol durante su oxidación en estado estacionario, ya que a medida que esta aumentaba la rapidez de reacción de este se incrementaba aceleradamente. Lo cual se debe en principio a que dicha reacción requiere de mayor energía para poderse llevar a cabo según se determinó con el valor de la energía de activación.

- El catalizador de Pt/FAU–Y mostró un buen desempeño durante las pruebas de estabilidad en el reactor continuo ya que para el caso del metanol se observó un decremento en la conversión del 2.04%, mientras que para el etanol una disminución en la conversión del 3.12% durante las 12 h de reacción en continuo. Lo que sugirió que aparentemente la fase activa del catalizador no sufrió lixiviación.
- La evaluación de la cinética de reacción en el reactor continuo se ajustó a un mecanismo de reacción de Langmuir–Hinshelwood donde se consideró que tanto los alcoholes como el O₂ molecular fueron disociados y adsorbidos en los sitios activos del catalizador para luego reaccionar en dichos sitios adsorbidos formando intermediarios que fueron rápidamente re–oxidados para formar el producto de reacción. La E_a calculada fue muy parecida a la del reactor por lotes, lo que indicó que la reacción, sostuvo el mismo tipo de mecanismo reactivo. Por su parte se validó el ajuste del modelo para los valores obtenidos de las propiedades termodinámicas de adsorción.
- La evaluación de los efectos de transferencia de masa en el reactor continuo se estimó que la etapa controlante fue la reacción química ya que el coeficiente de transferencia de masa calculado fue mayor a la constante cinética. Además, se determinó que los efectos de transferencia de masa sólo fueron relevantes a la concentración inicial más baja de los alcoholes (0.05 mol/L) debido al impedimento de la difusión que ocurre a bajas concentraciones por la baja tasa de rapidez de reacción, mientras que a más altas concentraciones se pudo notar que el efecto de transferencia de masa no fue limitante, siendo controlado por el régimen cinético de la reacción.
- Por último, el análisis de DRIFT confirmó lo mostrado en las pruebas de actividad y cinética, donde se observó la competitividad entre la reacción hacia la oxidación de metanol más que etanol con el catalizador Pt/FAU–Y,

que confirma el hecho de que dicho catalizador pudiera actuar como un tamiz molecular.

5.2. Recomendaciones

FASE I:

- Sería interesante optimizar el modelo cinético de la síntesis del catalizador de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pudiendo medir in-situ mediante alguna técnica especializada la formación de la fase de CuAl_2O_4 para poder estimar todas las condiciones a la cual se forma y poderlas incluir a dicho modelo.
- Sería recomendable también realizar alguna prueba experimental in-situ con alguna técnica avanzada para corroborar el mecanismo de reacción fotocatalítico y ahondar un poco más en las reacciones que tienen lugar durante la formación del par electrón-hueco.

FASE II:

- De igual forma, sería conveniente mediante experimentación in-situ u operando poder estimar el mecanismo de reacción que ocurre durante la oxidación catalítica de los alcoholes, para poder comprender mejor a qué se debe la competitividad durante la reacción del metanol y etanol y cotejarlo con la hipótesis planteada en este trabajo.
- Por último, sería bastante recomendable realizar pruebas en continuo variando por separado la concentración de las especies que reaccionan (metanol, etanol y oxígeno), para así observar el comportamiento de cada una de ellas y poder estimar un modelo de mecanismo de reacción L-H más robusto que considere a todas las especies reactantes.

REFERENCIAS



Methanol
Methylalkohol
 $\text{CH}_3\text{-OH}$
R: 11-23/24/25-
39/23/24/25
S: 7-16-36/37-45
Giftklasse: 3

INFORM YOURSELF.

WARN OTHERS.

SAVE LIVES.

-
- [1] R. Luque, Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa, *An. La Real Soc. Española Química*. 106 (2010) 296–303.
- [2] J.M. Thomas, J.C. Hernandez-Garrido, R.G. Bell, A General Strategy for the Design of New Solid Catalysts for Environmentally Benign Conversions, *Top. Catal.* 52 (2009) 1630–1639.
- [3] P.I. Gouma, S.R. Simon, M. Stanacevic, Nano- sensing and catalysis technologies for managing food-water-energy (FEW) resources in farming, *Mater. Today Chem.* 1–2 (2016) 40–45.
- [4] A. Vera-Guzmán, P. Santiago-García, M. López, Compuestos Volátiles aromáticos generados durante la elaboración de mezcal de *Agave angustifolia* y *Agave potatorum*, *Rev. Fitotec. Mex.* 32 (2009) 273–279.
- [5] B.W. Morgan, K.H. Todd, B. Moore, Elevated blood lead levels in urban moonshine drinkers, *Ann. Emerg. Med.* 37 (2001) 51–54.
- [6] M.D.C. Chavez-Parga, E. Pérez Hernández, J.C. González Hernández, Revisión del agave y el mezcal, *Rev. Colomb. Biotecnol.* 18 (2016) 463–532.
- [7] E. Perez, J.C. Gonzalez-Hernández, M.C. Chavez-Parga, C. Cortes-Penagos, Caracterización fermentativa de levaduras productoras de etanol a a partir de jugo de *Agave cupreata* en la elaboración de mezcal, *Rev. Mex. Ing. Química*. 11 (2012) 23–43.
- [8] G. De los Rios-Deras, O.M. Rutiaga-Quiñones, J. López-Miranda, J.B. Páez-Lerma, M. López, N.O. Soto-Cruz, Improving *Agave duranguensis* must for Enhanced fermentation. C/N ratio effects on mezcal composition and sensory properties, *Rev. Mex. Ing. Química*. 11 (2012) 23–43.
- [9] P. Escalante-Minakata, A. Barba de la Rosa, L. Santos, A. De Leon-Rodriguez, Aspectos Químicos y Moleculares del Proceso de Producción del Mezcal, *Rev. Mex. Biotecnol.* 16 (2012) 57–70.
- [10] K.E. McMartin, A.B. Makar, G.A. Martin, M. Palese, T.R. Tephly, Methanol poisoning I. The role of formic acid in the development of metabolic acidosis in the monkey and the reversal by 4-methylpyrazole, *Biochem. Med.* 13 (1975) 319–333.
- [11] J.A. Jendral, Y.B. Monakhova, D.W. Lachenmeier, Formaldehyde in alcoholic beverages: large chemical survey using purpald screening followed by chromotropic Acid spectrophotometry with multivariate curve resolution., *Int. J. Anal. Chem.* 2011 (2011) 797604.

-
- [12] Y.B. Monakhova, J.A. Jendral, D.W. Lachenmeier, The margin of exposure to formaldehyde in alcoholic beverages., *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 63 (2012) 227–237.
- [13] C. Fiore, J. Arrizon, A. Gschaedler, J. Flores, P. Romano, Comparison between Yeasts from Grape and Agave Musts for Traits of Technological interest, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 21 (2005) 1141–1147.
- [14] J. Arrizon, A. Gschaedler, Increasing fermentation efficiency at high sugar concentrations by supplementing an additional source of nitrogen during the exponential phase of the tequila fermentation process., *Can. J. Microbiol.* 48 (2002) 965–970.
- [15] J.A. Kruse, Methanol and Ethylene Glycol Intoxication, *Crit. Care Clin.* 28 (2012) 661–711. doi:002.
- [16] M.M. Arslan, C. Zeren, Z. Aydin, R. Akcan, R. Dokuyucu, A. Keten, N. Cekin, Analysis of methanol and its derivatives in illegally produced alcoholic beverages, *J. Forensic Leg. Med.* 33 (2015) 56–60.
- [17] S. Vyas, N. Kaur, N. Sharma, P. Singh, N. Khandelwal, Methanol poisoning, *Neurol. India.* 57 (2009) 835–836.
- [18] L. Weinberg, J. Stewart, J.P. Wyatt, J. Mathew, Unexplained drowsiness and progressive visual loss: Methanol poisoning diagnosed at autopsy, *Emerg. Med.* 15 (2003) 97–99.
- [19] P.J. Fellows, 13 - Evaporation and distillation, in: P.J. Fellows (Ed.), *Food Process. Technol.* (Fourth Ed., Fourth Edi, Woodhead Publishing, 2017: pp. 623–658.
- [20] F.R.M. Batista, L.A. Follegatti-Romero, A.J.A. Meirelles, A new distillation plant for neutral alcohol production, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 784–793.
- [21] Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction, NTP-CERHR Expert Panel report on the reproductive and developmental toxicity of methanol, *Reprod. Toxicol.* 18 (2004) 303–390.
- [22] T. Osobamiro, Analysis of Some Contaminants Commonly Found in Alcoholic Beverages, *Am. J. Sci. Res.* 8 (2013) 53–56.
- [23] H.R. Wallage, J.H. Watterson, Formic acid and methanol concentrations in death investigations., *J. Anal. Toxicol.* 32 (2008) 241–7.
- [24] J. Qi, N. Benipal, C. Liang, W. Li, PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol=methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol), *Appl.*

- Catal. B Environ. 199 (2016) 494–503.
- [25] J. Qi, L. Xin, Z. Zhang, K. Sun, H. He, F. Wang, D. Chadderdon, Y. Qiu, C. Liang, W. Li, Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell, *Green Chem.* 15 (2013) 1133–1137.
- [26] F.J. Morales-Leal, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D. Bustos Martínez, D.A. De Haro Del Rio, M.A. Garza-Navarro, D.X. Martínez-Vargas, C.D. Garcia, Comparison between the catalytic and photocatalytic activities of Cu / Al₂O₃ and TiO₂ in the liquid – phase oxidation of methanol – ethanol mixtures : Development of a kinetic model for the preparation of catalyst, *Appl. Catal. A, Gen.* 562 (2018) 184–197.
- [27] L. Mayr, X. Shi, N. Kopfle, B. Klotzer, D.Y. Zemlyanov, S. Penner, Tuning of the copper-zirconia phase boundary for selectivity control of methanol conversion, *J. Catal.* 339 (2016) 111–122.
- [28] L. Zhou, M. Chen, Y. Wang, Y. Su, X. Yang, C. Chen, J. Xu, General Au / mesoporous-TiO₂ as catalyst for the oxidation of alcohols to carboxylic acids with molecular oxygen in water, *Appl. Catal. A, Gen.* 475 (2014) 347–354.
- [29] I. Bilkova, I. Sobczak, P. Decyk, M. Ziolek, J.E. Whitten, The effect of zinc and copper in gold catalysts supported on MCF cellular foams on surface properties and catalytic activity in methanol oxidation, *Microporous Mesoporous Mater.* 232 (2016) 97–108.
- [30] J.A. Jimenez-Mendoza, Identificación y Cuantificación de algunos alcoholes en la destilación y rectificación del Mezcal obtenido de Agave Potatorum Zucc, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México, 2009.
- [31] I. Hanani, F. López-Naranjo, I.H. Godínez-García, R. Flores-Hernández, R. Córdova-Moreno, La calidad de varias bebidas alcohólicas comercializadas en México y las consecuencias potenciales en la salud pública The quality of alcoholic beverages commercialized in Mexico and its potential health consequences, *Rev. Mex. Ciencias Farm.* 44 (2013) 62–72.
- [32] R. Molina-Guerrero, J. A. Botello-Álvarez, J. E. Estrada-Baltazar, A. Navarrete-Bolaños, J. L. Jiménez-Islas, H. Cárdenas-Manríquez, M. Rico-Martínez, Volatile components in Mezcal, *Rev. Mex. Ing. Química.* 6 (2007) 41–50.
- [33] V. Pavlicek, P. Tuma, The use of capillary electrophoresis with contactless conductivity detection for sensitive determination of stevioside and rebaudioside A in foods and beverages, *Food Chem.* 219 (2017) 193–198.

-
- [34] M. Pyschik, M. Winter, S. Nowak, Determination and quantification of cations in ionic liquids by capillary electrophoresis-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1485 (2017) 131–141.
- [35] F.J. Liu, G.S. Ding, A.N. Tang, Simultaneous separation and determination of five organic acids in beverages and fruits by capillary electrophoresis using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as pseudostationary phase, *Food Chem.* 145 (2014) 109–114.
- [36] M.S. Azevedo, G. Pirassol, R. Fett, G.A. Micke, L. Vitali, A.C.O. Costa, Screening and determination of aliphatic organic acids in commercial Brazilian sugarcane spirits employing a new method involving capillary electrophoresis and a semi-permanent adsorbed polymer coating, *Food Res. Int.* 60 (2014) 123–130.
- [37] L. He, Z. Xu, T. Hirokawa, L. Shen, Simultaneous determination of aliphatic, aromatic and heterocyclic biogenic amines without derivatization by capillary electrophoresis and application in beer analysis, *J. Chromatogr. A.* 1482 (2017) 109–114.
- [38] B. Bittins-Cattaneo, S. Wilhelm, E. Cattaneo, H.W. Buschmann, W. Vielstich, Intermediates and Products of Ethanol Oxidation on Platinum in Acid Solution, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 92 (1988) 1210–1218.
- [39] R.H. Adnan, G.G. Andersson, M.I.J. Polson, G.F. Metha, V.B. Golovko, Factors influencing the catalytic oxidation of benzyl alcohol using supported phosphine-capped gold nanoparticles, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1323–1333.
- [40] M. Tada, R. Bal, S. Namba, Y. Iwasawa, Surfactant-promoted novel synthesis of supported metallic Cu nanoparticles active for selective dehydrogenation of methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 307 (2006) 78–84.
- [41] B. Hendrik, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, D. Teschner, V.I. Bukhtiyarov, D.F. Ogletree, M. Salmeron, Methanol Oxidation on a Copper Catalyst Investigated Using in Situ X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 14340–14347.
- [42] T. Schedel-Niedrig, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, Partial methanol oxidation over copper: Active sites observed by means of in situ X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3473–3481.
- [43] H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler, J.H. Schattka, R.A. Caruso, R. Schomäcker, R. Schlögl, Activity and Selectivity of a Nanostructured CuO/ZrO₂ Catalyst in the Steam Reforming of Methanol, *Catal. Letters.* 94 (2004) 61–68.

-
- [44] X. Zhang, G. Zuo, X. Lu, C. Tang, S. Cao, M. Yu, Anatase TiO₂ sheet-assisted synthesis of Ti³⁺ self-doped mixed phase TiO₂ sheet with superior visible-light photocatalytic performance: Roles of anatase TiO₂ sheet, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 774–782.
- [45] C. Jia, X. Zhang, P. Yang, Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* (2017).
- [46] L. An, T.S. Zhao, Y.S. Li, Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1462–1468.
- [47] D.H. Jung, C.H. Lee, C.S. Kim, D.R. Shin, Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources.* 71 (1998) 169–173.
- [48] Q. Wang, G.Q. Sun, L. Cao, L.H. Jiang, G.X. Wang, S.L. Wang, S.H. Yang, Q. Xin, High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer, *J. Power Sources.* 177 (2008) 142–147.
- [49] V. Livshits, E. Peled, Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC), *J. Power Sources.* 161 (2006) 1187–1191.
- [50] Y. Zhang, Q. Huang, G. Chang, Z. Zhang, T. Xia, H. Shu, Y. He, Controllable synthesis of palladium nanocubes/reduced graphene oxide composites and their enhanced electrocatalytic performance, *J. Power Sources.* 280 (2015) 422–429.
- [51] J.E. Choe, M.S. Ahmed, S. Jeon, Trouble Free Dopamine Sensing by Palladium Nanoparticles Fabricated Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Functionalized Graphene, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) B113–B118.
- [52] L. Zhang, H. Wang, X. Li, F. Xia, Y. Liu, X. Xu, J. Gao, F. Xing, One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol, *Electrochim. Acta.* 172 (2015) 42–51.
- [53] J. Zhao, M. Shao, D. Yan, S. Zhang, Z. Lu, Z. Li, X. Cao, B. Wang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, A hierarchical heterostructure based on Pd nanoparticles/layered double hydroxide nanowalls for enhanced ethanol electrooxidation, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 5840–5846.
- [54] W. Li, J. Chen, C. Yan, X. Hao, The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 178–184.
- [55] G.Z. Hu, F. Nitze, X. Jia, T. Sharifi, H.R. Barzegar, E. Gracia-Espino, T. Wagberg, Reduction free room temperature synthesis of a durable and efficient Pd/ordered mesoporous carbon composite electrocatalyst for

- alkaline direct alcohols fuel cell, *RSC Adv.* 4 (2014) 676–682.
- [56] X.H. Xia, H.-D. Liess, T. Iwasita, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 233–240.
- [57] M. Bellini, M. Bevilacqua, M. Innocenti, A. Lavacchi, H.A. Miller, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, Energy & Chemicals from Renewable Resources by Electrocatalysis, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) D3032–D3043.
- [58] R.M. Van Effen, D.H. Evans, A study of aldehyde oxidation at glassy carbon, mercury, copper, silver, gold and nickel anodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 103 (1979) 383–397.
- [59] K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Kumazawa, N. Tateishi, Y. Takasu, K. Yasuda, Y. Matsuda, Electrocatalytic properties of ultrafine gold particles supported onto glassy carbon substrates toward formaldehyde oxidation in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 453–455.
- [60] Z.-Z. Zhu, Z. Wang, H.-L. Li, Self-assembly of palladium nanoparticles on functional multi-walled carbon nanotubes for formaldehyde oxidation, *J. Power Sources.* 186 (2009) 339–343.
- [61] D.W. Lachenmeier, B.J. Taylor, J. Rehm, Alcohol under the radar: Do we have policy options regarding unrecorded alcohol?, *Int. J. Drug Policy.* 22 (2017) 153–160. doi:10.1016/j.drugpo.2010.11.002.
- [62] B. Socas-Rodríguez, A. V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos, J. Hernández-Borges, Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry, *J. Chromatogr. A.* 1357 (2014) 110–146. doi:10.1016/j.chroma.2014.05.035.
- [63] S.G. Babu, P.A. Priyadarsini, R. Karvembu, Copper on boehmite: A simple, selective, efficient and reusable heterogeneous catalyst for oxidation of alcohols with periodic acid in water at room temperature, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 218–224.
- [64] J. Wang, P. Rao, W. An, J. Xu, Y. Men, Boosting photocatalytic activity of Pd decorated TiO₂ nanocrystal with exposed (001) facets for selective alcohol oxidations, *Appl. Catal. B Environ.* 195 (2016) 141–148.
- [65] T. V. Andrushkevich, V. V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, V.I. Buktiyarov, Selective oxidation of ethanol over vanadia-based catalysts: The influence of support material and reaction mechanism, *Catal. Today.* 279 (2017) 95–106.
- [66] B. Ruiz-Camacho, A. Medina-Ramírez, M.V. Aguilera, J.I. Minchaca-

- Mojica, Pt supported on mesoporous material for methanol and ethanol oxidation in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2019).
- [67] A.M. Ramirez, B.R. Camacho, M.V. Aguilera, I.R.G. Esquivel, J.J. Ramírez-Minguela, Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 204–214.
- [68] L.G.J. Wade, *Química Orgánica Volmen I*, 7th ed., 2011.
- [69] P. Yurkanis Bruce, *Organic Chemistry*, 5th ed., Prentice Hall Mexico, Santa Barbara, 2007.
- [70] S. Burriel Martí, Fernando; Arribas Jimeno, J. Lucena Conde, Felipe; Hernández Méndez, *Química analítica cualitativa*, Paraninfo, 2007.
- [71] J.W. Hill, D.K. Kolb, *Química para el nuevo milenio*, 2009.
- [72] R.A. Sheldon, J. Kochi, Chapter 1 - Introduction to Metal-Catalyzed Oxidations, in: R.A. SHELDON, J.A.Y.K. KOCHI (Eds.), *Met. Oxidations Org. Compd.*, Academic Press, 1981: pp. 1–14.
- [73] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, Pd(OAc)₂-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 6011–6014.
- [74] Marko, Giles, Tsukazaki, Brown, Urch, *Copper-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: An Efficient, Aerobic Alternative*, *Science*. 274 (1996) 2044–2046.
- [75] M.R. Maurya, S. Dhaka, F. Avecilla, Oxidation of secondary alcohols by conventional and microwave-assisted methods using molybdenum complexes of ONO donor ligands, *New J. Chem.* 39 (2015) 2130–2139.
- [76] J. Seth, P. Dubey, V.R. Chaudhari, B.L. V Prasad, Preparation of metal oxide supported catalysts and their utilization for understanding the effect of a support on the catalytic activity, *New J. Chem.* 42 (2018) 402–410.
- [77] R. Rinaldi, U. Schuchardt, Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂, *J. Catal.* 227 (2004) 109–116.
- [78] C. Solis Maldonado, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, J.S. Valente, M.J. Castaldi, Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose, *Fuel*. (2016).
- [79] D.X. Martíneza Vargas, J. Rivera De La Rosa, S. Arif Iyob, C.J. Lucio-Ortiz, F.J. Cerino Córdoba, C.D. Garcia, Phenol oxidation by air using a Co

- (II) Salen complex catalyst supported on nanoporous materials: synthesis, characterization and kinetic analysis, *Appl. Catal. A Gen.* 506 (2015) 44–56.
- [80] F.J. Morales-Leal, J. Rivera de la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D.A. De Haro-Del Rio, C. Solis Maldonado, S. Wi, L.B. Casabianca, C.D. Garcia, Dehydration of fructose over thiol- and sulfonic- modified alumina in a continuous reactor for 5-HMF production: Study of catalyst stability by NMR, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 250–261.
- [81] T.K. Phung, A. Lagazzo, M.A. Rivero Crespo, V. Sanchez Escribano, G. Busca, A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol, *J. Catal.* 311 (2014) 102–113.
- [82] Z. Shi, W. Jiao, L. Chen, P. Wu, Y. Wang, M. He, Clean synthesis of hierarchically structured boehmite and gamma-alumina with a flower-like morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 224 (2016) 253–261.
- [83] X. Song, P. Qu, H. Yang, X. He, G. Qiu, Synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles by chemical precipitation method, *J. Cent. South Univ. Technol.* 12 (2005) 536–541.
- [84] S. Bertazzo, K. Rezwan, Control of α -Alumina Surface Charge with Carboxylic Acids, *Langmuir.* 26 (2010) 3364–3371.
- [85] J.M. Valero, S. Obregón, G. Colón, Active Site Considerations on the Photocatalytic H₂ Evolution Performance of Cu-Doped TiO₂ Obtained by Different Doping Methods, *ACS Catal.* 4 (2014) 3320–3329.
- [86] L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, J.D. Freihaut, Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration, *J. Catal.* 196 (2000) 253–261.
- [87] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [88] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231–1257.
- [89] J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, K. Iino, M. Anpo, High activity TiO₂ Photocatalysts Prepared by a Modified Sol-gel Method: Characterization and their Photocatalytic Activity for the Degradation of XRG and X-GL, *Top. Catal.* 35 (2005) 261–268.
- [90] X. Zhang, L. Lei, Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO₂/AC photocatalysts, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 827–

833.

- [91] E. Bermudez, J.B. Mangum, B. Asgharian, B.A. Wong, E.E. Reverdy, D.B. Janszen, P.M. Hext, D.B. Warheit, J.I. Everitt, Long-term pulmonary responses of three laboratory rodent species to subchronic inhalation of pigmentary titanium dioxide particles., *Toxicol. Sci.* 70 (2002) 86–97.
- [92] J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO₂ thin films: a kinetic study on the influence of water vapor, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 329–344.
- [93] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4104.
- [94] L.X. Chen, T. Rajh, Z. Wang, M.C. Thurnauer, XAFS Studies of Surface Structures of TiO₂ Nanoparticles and Photocatalytic Reduction of Metal Ions, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10688–10697.
- [95] L. Fernando, G. Giraldo, E. Alejandro, M. Franco, J. Julián, S. Arango, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Rev. Lasallista Investig.* 1 (2003) 83–92.
- [96] D.X. Martínez-Vargas, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, A. Hernández-Ramírez, G.A. Flores-Escamilla, C.D. Garcia, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO₂ catalysts by sol – gel synthesis, *Appl. Catal. B, Environ.* 179 (2015) 249–261.
- [97] I.N. Martyanov, K.J. Klabunde, Photocatalytic Oxidation of Gaseous 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide over TiO₂, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3448–3453.
- [98] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961–1968.
- [99] M.-A. Springuel-Huet, J.-L. Bonardet, A. Gédéon, Y. Yue, V.N. Romannikov, J. Fraissard, Mechanical properties of mesoporous silicas and alumina–silicas MCM-41 and SBA-15 studied by N₂ adsorption and ¹²⁹Xe NMR, *Microporous Mesoporous Mater.* 44–45 (2001) 775–784.
- [100] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis, *New J. Chem.* (2003) 73–79.
- [101] N.E.R. Zimmermann, M. Haranczyk, History and Utility of Zeolite

- Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 3043–3048.
- [102] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*. 131 (2000) 175–188.
- [103] S. Ibrahim, Synthesis And Characterization Of Zeolites From Sodium Aluminosilicate Solution, *Universiti Malaysia Sabah*, 2007.
- [104] D.P. Serrano, R.A. García, G. Vicente, M. Linares, D. Procházková, J. Čejka, Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units, *J. Catal.* 279 (2011) 366–380.
- [105] E.G. Derouane, J.C. Védrine, R.R. Pinto, P.M. Borges, L. Costa, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro, The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity, *Catal. Rev.* 55 (2013) 454–515.
- [106] A.G. Pelmenschikov, E.A. Paukshtis, M.O. Edisherashvili, G.M. Zhidomirov, On the Loewenstein rule and mechanism of zeolite dealumination, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7051–7055.
- [107] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, FAU - Fd $3\bar{m}$, in: C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson (Eds.), *Atlas Zeolite Framew. Types* (Sixth Ed., Sixth Edit, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007: pp. 140–141. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-044453064-6/50251-6>.
- [108] International Zeolite Asociation IZA, Database of Zeolite Structures, (2017). <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed April 2, 2019).
- [109] T. Wakihara, T. Okubo, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zeolites, *ChemInform.* 36 (2005).
- [110] U.D. La Torre, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, Cu-zeolite NH₃-SCR catalysts for NO_x removal in the combined NSR–SCR technology, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 10–17.
- [111] G.L. Dimas-Rivera, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D.X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, I. Gutiérrez-García, Bimetallic Pd-Fe supported on γ -Al₂O₃ catalyst used in the ring opening of 2-methylfuran to selective formation of alcohols, *Appl. Catal. A, Gen.* 543 (2017) 133–140.
- [112] S.J. McNeil, M.R. Sunderland, S.J. Leighs, The utilisation of wool as a catalyst and as a support for catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 541 (2017) 120–140.

- [113] T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh, Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 591–603.
- [114] R.I. Hernández González, *Tratamiento de Aguas Residuales de desecho industrial en un reactor electroquímico de placas paralelas*, 2008.
- [115] M.K.H. Leung, S.M. Tang, R.C.W. Lam, D.Y.C. Leung, W.C. Yam, S.P. Ng, L.L.P. Vrijmoed, Parallel-plate solar photocatalytic reactor for air purification: Semi-empirical correlation, modeling, and optimization, *Sol. Energy.* 80 (2006) 949–955.
- [116] A.A. Wragg, A.A. Leontaritis, Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors, *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 1–10.
- [117] R.H. Adnan, G.G. Andersson, M.I.J. Polson, G.F. Metha, V.B. Golovko, Factors influencing the catalytic oxidation of benzyl alcohol using supported phosphine-capped gold nanoparticles, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1323–1333. doi:Doi 10.1039/C4cy01168f.
- [118] T. Lu, Z. Du, J. Liu, H. Ma, J. Xu, Aerobic oxidation of primary aliphatic alcohols over bismuth oxide supported platinum catalysts in water, *Green Chem.* 15 (2013) 2215.
- [119] R.J. Ott, A. Baiker, Impregnation Of γ -Alumina With Copper Chloride. Equilibrium Behaviour, Impregnation Profiles And Immobilization Kinetics, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 16 (1983) 685–696. doi:10.1016/S0167-2991(09)60059-8.
- [120] A. Baiker, A. Monti, D. Wokaun, Impregnation of alumina with copper chloride: evidence for differently immobilized copper species, *Appl. Catal.* 23 (1986) 425–436.
- [121] G. De Micco, A.E. Bohé, D.M. Pasquevich, A thermogravimetric study of copper chlorination, *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 351–359.
- [122] S.J. Wang, P.J. He, W.T. Lu, L.M. Shao, H. Zhang, Amino Compounds as Inhibitors of De Novo Synthesis of Chlorobenzenes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23197.
- [123] A.J. Paine, A.D. Dayan, Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks, *Hum. Exp. Toxicol.* 20 (2001) 563–568. doi:10.1191/096032701718620864.
- [124] C.C. B. Jorgensen, S. Egholmchristiansen, M. Dahlthomsen, Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate, *J. Catal.* 251 (2007) 332–337.

-
- [125] E. Mejia, Y. Ding, M.F. Mora, C.D. Garcia, Food Chemistry Determination of banned sudan dyes in chili powder by capillary electrophoresis, 102 (2007) 1027–1033.
- [126] X. Wang, S. Shen, Z. Feng, C. Li, Time-resolved photoluminescence of anatase/rutile TiO₂ phase junction revealing charge separation dynamics, Chinese J. Catal. 37 (2016) 2059–2068.
- [127] H.F. Pérez-Bustos, C.J. Lucio-Ortiz, J.R. de la Rosa, D.A. de Haro del Río, L. Sandoval-Rangel, D.X. Martínez-Vargas, C.S. Maldonado, V. Rodríguez-González, M.A. Garza-Navarro, F.J. Morales-Leal, Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on γ -alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF, Fuel. 239 (2019) 191–201.
- [128] L.S. Rangel, C.J. Lucio-Ortiz, J. Rivera De La Rosa, M.J. Castaldi, Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ using ZSM5 with low content of copper, Superf. y Vacío. 29 (2016) 1–8.
- [129] S.Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 4976–4991.
- [130] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Fenómenos de Transporte, España, 1992.
- [131] S.Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 1729–1747.
- [132] S.T. Kolaczkowski, Measurement of effective diffusivity in catalyst-coated monoliths, Catal. Today. 83 (2003) 85–95.
- [133] C.J. Lucio-Ortiz, Nanocatalizadores de óxido de hierro para la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2010.
- [134] C.G. Braz, A. Mendes, J. Rocha, R. Alvim, H.A. Matos, Model of an industrial multitubular reactor for methanol to formaldehyde oxidation in the presence of catalyst deactivation, Chem. Eng. Sci. 195 (2019) 347–355.
- [135] A. Andreasen, H. Lynggaard, C. Stegelmann, P. Stoltze, A microkinetic model of the methanol oxidation over silver, Surf. Sci. 544 (2003) 5–23.
- [136] A. Andreasen, H. Lynggaard, C. Stegelmann, P. Stoltze, Simplified kinetic models of methanol oxidation on silver, Appl. Catal. A Gen. 289 (2005) 267–273.

-
- [137] H.O. Seo, E.J. Park, I.H. Kim, S.W. Han, B.J. Cha, T.G. Woo, Y.D. Kim, Influence of humidity on the photo-catalytic degradation of acetaldehyde over TiO₂ surface under UV light irradiation, *Catal. Today*. (2017).
- [138] F.S. Yen, W.C. Chen, J.M. Yang, C.T. Hong, Crystallite Size Variations of Nanosized Fe₂O₃ Powders during γ - to α -Phase Transformation, *Nano Lett.* 2 (2002) 245–252. doi:10.1021/nl010089m.
- [139] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218.
- [140] M.F. Orhan, I. Dincer, M.A. Rosen, Simulation and exergy analysis of a copper–chlorine thermochemical water decomposition cycle for hydrogen production, *Prog. Exergy, Energy, Environ.* 64 (2014) 121–132.
- [141] O. Saber, H.M. Gobara, Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalytic dehydrogenation activity of supported Pt catalyst, *Egypt. J. Pet.* 23 (2014) 445–454.
- [142] A. Baiker, W.L. Holstein, Impregnation of alumina with copper chloride—modeling of impregnation kinetics and internal copper profiles, *J. Catal.* 84 (1983) 178–188.
- [143] M.J. Louwse, G. Rothenberg, Modeling Catalyst Preparation: The Structure of Impregnated – Dried Copper Chloride on γ - Alumina at Low Loadings, *ACS Catal.* (2013) 1545–1554.
- [144] C. Prestipino, S. Bordiga, C. Lamberti, P. Marghera, Structural Determination of Copper Species on the Alumina-Supported Copper Chloride Catalyst: A Detailed EXAFS Study, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 5022–5030.
- [145] A. Broido, A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* 7 (1969) 1761–1773.
- [146] H. Naono, R. Fujiwara, M. Yagi, Determination of physisorbed and chemisorbed waters on silica gel and porous silica glass by means of desorption isotherms of water vapor, *J. Colloid Interface Sci.* 76 (1980) 74–82.
- [147] O. Lupan, V. Postica, N. Ababii, M. Hoppe, V. Cretu, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Pauporté, Microelectronic Engineering Influence of CuO nanostructures morphology on hydrogen gas sensing performances, *MEE.* 164 (2016) 63–70.

- [148] C.-J. Pan, M.-C. Tsai, W.-N. Su, J. Rick, N.G. Akalework, A.K. Agegnehu, S.-Y. Cheng, B.-J. Hwang, Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 154–186.
- [149] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D.G. Vlachos, DFT Study of Furfural Conversion to Furan, Furfuryl Alcohol, and 2-Methylfuran on Pd(111), *ACS Catal.* 2 (2012) 2496–2504.
- [150] J.M. Valero, S. Obregón, G. Colón, Active Site Considerations on the Photocatalytic H₂ Evolution Performance of Cu-Doped TiO₂ Obtained by Different Doping Methods, *ACS Catal.* 4 (2014) 3320–3329. doi:10.1021/cs500865y.
- [151] G.L. Dimas-Rivera, J.R. de la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, J.A. de los Reyes Heredia, V.G. Gonzalez, T. Hernandez, Desorption of furfural from bimetallic pt-fe oxides/alumina catalysts, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 527–541.
- [152] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today*. 41 (1998) 207–219.
- [153] X. Zhang, G. Zuo, X. Lu, C. Tang, S. Cao, M. Yu, Anatase TiO₂ sheet-assisted synthesis of Ti³⁺ self-doped mixed phase TiO₂ sheet with superior visible-light photocatalytic performance: Roles of anatase TiO₂ sheet, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 774–782. doi:10.1016/j.jcis.2016.12.010.
- [154] S. Bose, C. Das, Applied Catalysis A: General Preparation, characterization, and activity of γ -alumina-supported molybdenum / cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur, 512 (2016) 15–26.
- [155] J. Chandradass, K. Ki Hyeon, Synthesis and characterization of CuAl₂O₄ nanoparticles via a reverse microemulsion method, *J. Ceram. Process. Res.* 11 (2007) 1–5.
- [156] P.A. Kumar, M.P. Reddy, L.K. Ju, B. Hyun-Sook, H.H. Phil, Low temperature propylene SCR of NO by copper alumina catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 291 (2008) 66–74.
- [157] S.K. Cho, M.J. Kim, H.C. Koo, O.J. Kwon, J.J. Kim, Low-resistivity Cu film electrodeposited with 3-N,N-dimethylaminodithiocarbamoyl-1-propanesulfonate for the application to the interconnection of electronic devices, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 2136–2141.
- [158] C.Y. Hu, K. Shih, J.O. Leckie, Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 399–404.

-
- [159] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat, J.E. Sueiras, Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions, *Appl. Catal. B Environ.* 18 (1998) 307–315.
- [160] F. Sánchez-De La Torre, J. Rivera De La Rosa, B.I. Kharisov, C.J. Lucio-Ortiz, Preparation and characterization of Cu and Ni on alumina supports and their use in the synthesis of low-temperature metal-phthalocyanine using a parallel-plate reactor, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 4324–4344.
- [161] K. Shimizu, H. Maeshima, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II) compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 862–866.
- [162] M. Antoniadou, V. Vaiano, D. Sannino, P. Lianos, Photocatalytic oxidation of ethanol using undoped and Ru-doped titania: Acetaldehyde, hydrogen or electricity generation, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 144–148.
- [163] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, G. Carotenuto, M. Di Serio, E. Santacesaria, Enhanced performances of grafted {VOx} on titania/silica for the selective photocatalytic oxidation of ethanol to acetaldehyde, *Catal. Today*. 209 (2013) 159–163.
- [164] S. Hajduk, V. Dasireddy, B. Likozar, G. Drazic, Z. Orel, Environmental CO_x-free hydrogen production via decomposition of ammonia over Cu – Zn-based heterogeneous catalysts and their activity / stability, 211 (2017) 57–67.
- [165] I.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, D.O. Mazunov, S. Kaschieva, J. Koprinarova, S.N. Dmitriev, Infrared spectroscopy study of Si-SiO₂ structures irradiated with high-energy electrons transmittance, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 7 (2005) 325–328.
- [166] C.J. Weiss, P. Das, D.L. Miller, M.L. Helm, A.M. Appel, Catalytic oxidation of alcohol via nickel phosphine complexes with pendant amines, *ACS Catal.* 4 (2014) 2951–2958. doi:10.1021/cs500853f.
- [167] D.S. Mannel, S.S. Stahl, T.W. Root, Continuous Flow Aerobic Alcohol Oxidation Reactions Using a Heterogeneous Ru(OH)_x/Al₂O₃ Catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 18 (2014) 1503–1508.
- [168] K.S.W. Sing, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201.
- [169] M. Sánchez-Cárdenas, J. Medina-Valtierra, S.-K. Kamaraj, F. Trejo-Zárraga, L. Antonio Sánchez-Olmos, Physicochemical effect of Pt nanoparticles/γ-Al₂O₃ on the oleic acid hydrodeoxygenation to biofuel, *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 36 (2017) 1224–1233.

-
- [170] M.S. Tzou, B.K. Teo, W.M.H. Sachtler, Formation of Pt particles in Y-type zeolites: The influence of coexchanged metal cations, *J. Catal.* 113 (1988) 220–235.
- [171] Z. Feng, W. Wang, Y. Wang, X. Bai, X. Su, L. Yang, W. Wu, Hydroisomerization of n-decane over the Pd/ZSM-22 bifunctional catalysts: The effects of dynamic and static crystallization to the zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 274 (2019) 1–8.
- [172] S. Al-Shihri, C.J. Richard, H. Al-Megren, D. Chadwick, Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide, *Catal. Today.* (2018).
- [173] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites, *Appl. Catal. A Gen.* 145 (1996) 211–224.
- [174] N.A. Gonzaga, W.M.C. Awata, G.T. do Vale, K.C. Marchi, J.J. Muniz, J.E. Tanus-Santos, C.R. Tirapelli, Perivascular adipose tissue protects against the vascular dysfunction induced by acute ethanol intake: Role of hydrogen peroxide, *Vascul. Pharmacol.* 111 (2018) 44–53.
- [175] S.A. Yashnik, G.A. Urzhuntsev, A.I. Stadnichenko, D.A. Svintsitskiy, A. V. Ishchenko, A.I. Boronin, Z.R. Ismagilov, Effect of Pd- precursor and support acid properties on the Pd electronic state and the hydrodesulfurization activity of Pd-zeolite catalysts, *Catal. Today.* 323 (2019) 257–270. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.058>.
- [176] C. Solis Maldonado, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, A. Hernández-Ramírez, F.F. Castellón Barraza, J.S. Valente, Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene, (2014) 2062–2086.
- [177] Y. Maimaiti, N. Dongmulati, S. Baikeri, C. Yang, X. Wei, X. Maimaitiyiming, Preparation and properties of pyrimidine polymer - Based graphene compounds and their platinum catalysts, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 569–575.
- [178] M. Xia, S.-M. Kang, G.-W. Lee, Y.S. Huh, B.J. Park, The recyclability of alginate hydrogel particles used as a palladium catalyst support, *J. Ind. Eng. Chem.* 73 (2019) 306–315.
- [179] B. Greenhalgh, M. Fee, A. Dobri, J. Moir, R. Burich, J.-P. Charland, M. Stanciulescu, DeNO_x activity–TPD correlations of NH₃-SCR catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 333 (2010) 121–127.
- [180] T. Hengsawad, T. Jindarat, D.E. Resasco, S. Jongpatiwut, Synergistic

- effect of oxygen vacancies and highly dispersed Pd nanoparticles over Pd-loaded TiO₂ prepared by a single-step sol-gel process for deoxygenation of triglycerides, *Appl. Catal. A Gen.* 566 (2018) 74–86.
- [181] Z. Shi, Z. Lin, J. Huang, X. Kang, K. Miao, J. Zou, Z. Guo, S. Chen, PdRu alloy nanoparticles of solid solution in atomic scale: Size effects on electronic structure and catalytic activity towards electrooxidation of formic acid and methanol, *J. Catal.* 364 (2018) 183–191.
- [182] C. Huang, X. Yang, H. Yang, P. Huang, H. Song, S. Liao, High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation, *Appl. Surf. Sci.* 315 (2014) 138–143.
- [183] M.S. Kim, B. Fang, N.K. Chaudhari, M. Song, T.S. Bae, J.S. Yu, A highly efficient synthesis approach of supported Pt-Ru catalyst for direct methanol fuel cell, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4543–4550.
- [184] A. Song, G. Lu, Selective oxidation of methylamine over zirconia supported Pt-Ru, Pt and Ru catalysts, *Chinese J. Chem. Eng.* 23 (2015) 1206–1213.
- [185] S.-H. Oh, G.B. Hoflund, Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders, *J. Catal.* 245 (2007) 35–44.
- [186] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, Aerobic Oxidation of Primary Alcohols (Including Methanol) by Copper(II)- and Zinc(II)-Phenoxy Radical Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9599–9610.
- [187] B.A. Steinhoff, S.S. Stahl, Ligand-Modulated Palladium Oxidation Catalysis: Mechanistic Insights into Aerobic Alcohol Oxidation with the Pd(OAc)₂/Pyridine Catalyst System, *Org. Lett.* 4 (2002) 4179–4181.
- [188] J. Muzart, Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols, *Tetrahedron.* 59 (2003) 5789–5816.
- [189] H. Scott Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3^o edición, Prentice Hall, Edo. de México, México, 2001.
- [190] W.L. McCabe, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, 4^o Edición, McGraw Hill, España, 1998.
- [191] J. Gutenwik, B. Nilsson, A. Axelsson, Mass transfer effects on the reaction rate for heterogeneously distributed immobilized yeast cells, *Biotechnol. Bioeng.* 79 (2002) 664–673.
- [192] B.-M. Wilén, D. Gapes, J. Keller, Determination of external and internal mass transfer limitation in nitrifying microbial aggregates, *Biotechnol.*

- Bioeng. 86 (2004) 445–457.
- [193] M.A. Vannice, S.H. Hyun, B. Kalpakci, W.C. Liauh, Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions, *J. Catal.* 56 (1979) 358–362.
- [194] H. Ma, H. Wang, B. Lu, J. Zhao, Q. Cai, VOx molecular level grafted g-C₃N₄ for highly selective oxidation of methanol to dimethoxymethane, *Mol. Catal.* 469 (2019) 48–56.
- [195] E.K. Plyler, Infrared spectra of methanol, ethanol, and n-propanol, 48 (1952) 281–286.

APÉNDICE



Methanol
Methylalkohol
CH3-OH
R: 11-23/24/25-
39/23/24/25
S: 7-16-36/37-45
Giftklasse: 3

INFORM YOURSELF.

WARN OTHERS.

SAVE LIVES.

APÉNDICE A

Balance de Materia en la oxidación catalítica de alcoholes empleando H₂O₂ como oxidante

1. Memoria de Cálculo para obtener CO₂ producido experimentalmente

Conversión ppm a mol para cada punto obtenido

Ejemplo del cálculo para cada punto:

$$\text{Partes por Millón (ppm)} = \frac{\text{ml soluto}}{\text{m}^3 \text{ de solución}}$$

$$\begin{aligned} \text{mol } CO_2 &= \frac{87.48 \text{ ml } CO_2}{1 \text{ m}^3 \text{ solución}} (2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ solución}) \\ &= 1.75 \times 10^{-3} \text{ ml } CO_2 (0.0017984 \frac{\text{g}}{\text{ml}} CO_2) \left(\frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.009 \text{ g } CO_2} \right) \\ &= 7.15 \times 10^{-8} \text{ mol } CO_2 \end{aligned}$$

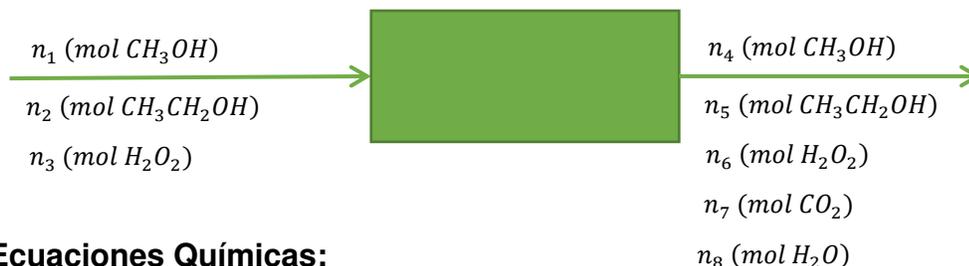
Donde la densidad del CO₂ se obtuvo a partir de los valores reportados en tablas termodinámicas.

Ya obtenida la cantidad de moles en cada punto para cada 1 segundo, aplicando el método numérico Simpson 1/3 obtenemos el área de por debajo de la curva de la gráfica, siendo esto la cantidad totales de moles obtenidos de CO₂

$$I = h \frac{f(x_0) + 4 \sum_{i \in \text{impares}}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{j \in \text{pares}}^{n-2} f(x_j) + f(x_n)}{3}$$

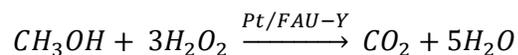
$$I = 0.003769913 \text{ mol } CO_2$$

2. Diagrama de Flujo

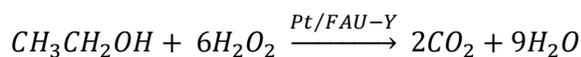


3. Ecuaciones Químicas:

Ecuación 36 Mineralización de metanol



Ecuación 37 Mineralización de etanol



4. Datos iniciales

Concentración molar:

- Metanol = 0.1 M
- Etanol = 0.1 M
- Peróxido = 0.4 M

Volumen de solución = 20 mL

Catalizador	Sustrato	Conv. (%)	Selec. (%)				
			Formal	Acetal	Fórmico	Acético	CO ₂
Pt/FAU-Y	MetOH	99.15	0.04	—	0.07	—	99.89
	EtOH	45.23	—	0.04	—	0.08	99.88

Tabla 24. Datos experimentales apéndice A

5. Memoria de Cálculo para obtener CO₂ producido teóricamente

Obtenemos los moles iniciales con la siguiente fórmula

$$Molaridad = \frac{Moles\ de\ soluto}{Litros\ de\ Solución}$$

$$mol\ CH_3OH = (0.1\ M) (0.02\ L) = 0.002\ mol$$

$$\text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = (0.1 \text{ M}) (0.02 \text{ L}) = 0.002 \text{ mol}$$

$$\text{mol H}_2\text{O}_2 = (0.4 \text{ M}) (0.02 \text{ L}) = 0.008 \text{ mol}$$

Se obtienen los moles que no reaccionaron con la fracción de conversión, de metanol y etanol.

$$f_{conv} = \frac{\text{moles entrada} - \text{moles salida}}{\text{moles entrada}}$$

Despejando moles de salida obtenemos que:

$$\text{moles salida} = (1 - f_{conv}) * (\text{moles entrada})$$

$$\text{Moles salida } n_4 (\text{CH}_3\text{OH}) = (1 - 0.9915) (0.002) = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Moles salida } n_5 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = (1 - 0.4523) (0.002) = 0.001095 \text{ mol}$$

Balance atómico para el carbono para poder obtener el CO_2 teórico.

$$n_1 + 2n_2 = n_4 + 2n_5 + n_7$$

$$n_7 = 0.0037922 \text{ mol CO}_2$$

Balance atómico para oxígeno e hidrogeno para obtener H_2O producido y el peróxido de hidrogeno que no reacciona.

Para O:

$$n_1 + n_2 + 2n_3 = n_4 + n_5 + 2n_6 + 2n_7 + n_8$$

Para H:

$$4n_1 + 6n_2 + 2n_3 = 4n_4 + 6n_5 + 2n_6 + 2n_8$$

Se resuelve el sistema de ecuaciones

$$n_6(\text{mol H}_2\text{O}_2) = 0.0004156 \text{ mol}$$

$$n_8(\text{mol H}_2\text{O}) = 0.010472 \text{ mol}$$

6. Balance de Materia:

<i>Entrada</i>						
<i>Especie</i>	<i>Moles</i>	<i>% Molar</i>	<i>P. M. (g/mol)</i>	<i>Masa</i>	<i>% Másico</i>	<i>Cantidad C</i>
<i>CH₃OH</i>	0.002	16.67	32	0.064	14.95	0.002
<i>CH₃CH₂OH</i>	0.002	16.67	46	0.092	21.50	0.004
<i>H₂O₂</i>	0.008	66.66	34	0.272	63.55	0
<i>Total</i>	0.012	100		0.428	100	0.006

Tabla 25. Balance de materia de entrada apéndice A

<i>Salida (Teórica)</i>						
<i>Especie</i>	<i>Moles</i>	<i>% Molar</i>	<i>P. M. (g/mol)</i>	<i>Masa</i>	<i>% Másico</i>	<i>Cantidad C</i>
<i>CH₃OH</i>	1.7E-05	0.11	32	0.000544	0.13	1.7E-05
<i>CH₃CH₂OH</i>	0.001095	6.94	46	0.050388	11.99	0.0021908
<i>H₂O₂</i>	0.0004156	2.63	34	0.01413	3.36	0
<i>CO₂</i>	0.0037922	24.01	44	0.166857	39.69	0.0037922
<i>H₂O</i>	0.010472	66.31	18	0.188496	44.83	0
<i>Total</i>	0.0157922	100		0.420416	100	0.006

Tabla 26. Balance de materia de salida apéndice A

7. Comprobación

Cantidad mol CO₂ Experimental	Cantidad mol CO₂ Teórico
0.0037699	0.00379
Masa (g) CO₂	Masa (g) CO₂
0.165876	0.1667

Tabla 27. Comparación CO₂ experimental y teórico apéndice A

Al comparar estos dos datos se obtiene un rendimiento de formación de CO₂ de 99.47%.

APÉNDICE B

Balance de Materia en la oxidación catalítica de alcoholes empleando O₂ molecular como oxidante

1. Memoria de Cálculo para obtener CO₂ producido experimentalmente

Conversión ppm a mol para cada punto obtenido

Ejemplo del cálculo para cada punto:

$$\text{Partes por Millón (ppm)} = \frac{\text{ml soluto}}{\text{m}^3 \text{ de solución}}$$

$$\begin{aligned} \text{mol } CO_2 &= \frac{39.36 \text{ ml } CO_2}{1 \text{ m}^3 \text{ solución}} (2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ solución}) \\ &= 7.87 \times 10^{-4} \text{ ml } CO_2 (0.0017984 \frac{\text{g}}{\text{ml}} CO_2) \left(\frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.009 \text{ g } CO_2} \right) \\ &= 3.22 \times 10^{-8} \text{ mol } CO_2 \end{aligned}$$

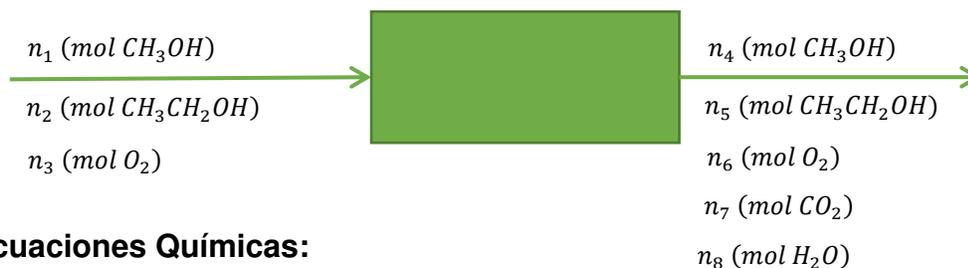
Donde la densidad del CO₂ se obtuvo a partir de los valores reportados en tablas termodinámicas.

Ya obtenida la cantidad de moles en cada punto para cada 1 segundo, aplicando el método numérico Simpson 1/3 obtenemos la cantidad de moles de CO₂ producido en 1 hora

$$I = h \frac{f(x_0) + 4 \sum_{i \in \text{impares}}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{j \in \text{pares}}^{n-2} f(x_j) + f(x_n)}{3}$$

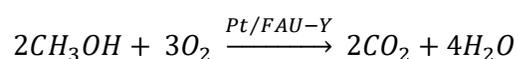
$$I = 0.002035944 \text{ mol } CO_2$$

2. Diagrama de Flujo

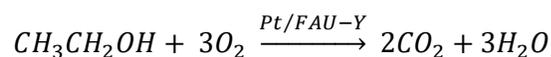


3. Ecuaciones Químicas:

Ecuación 38 Mineralización Metanol



Ecuación 39 Mineralización Etanol



4. Datos iniciales

Concentración:

- Metanol = 0.1 M
- Etanol = 0.1 M
- Oxígeno = 0.4 M

Volumen de solución = 20 mL

Catalizador	Sustrato	Conv. (%)	Selec. (%)				
			Formal	Acetal	Fórmico	Acético	CO ₂
Pt/FAU-Y	MetOH	53.54	0.04	—	0.07	—	99.89
	EtOH	24.88	—	0.04	—	0.08	99.88

Tabla 28. Datos Experimentales apéndice B

5. Memoria de Cálculo para obtener CO₂ producido teóricamente

Obtenemos los moles iniciales con la siguiente fórmula

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Litros de Solución}}$$

$$\text{mol CH}_3\text{OH} = (0.1 \text{ M}) (0.02 \text{ L}) = 0.002 \text{ mol}$$

$$\text{mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = (0.1 \text{ M}) (0.02 \text{ L}) = 0.002 \text{ mol}$$

$$\text{mol O}_2 = (0.4 \text{ M}) (0.02 \text{ L}) = 0.008 \text{ mol}$$

Se obtienen los moles que no reaccionaron con la fracción de conversión, de metanol y etanol.

$$f_{conv} = \frac{\text{moles entrada} - \text{moles salida}}{\text{moles entrada}}$$

$$\text{Moles de salida } n_4 \text{ (CH}_3\text{OH)} = (1 - 0.5354) (0.002) = 0.00093 \text{ mol}$$

$$\text{Moles de salida } n_5 \text{ (CH}_3\text{CH}_2\text{OH)} = (1 - 0.2428) (0.002) = 0.001502 \text{ mol}$$

Balance atómico para el Carbono para poder obtener el CO₂ producido.

$$n_1 + 2n_2 = n_4 + 2n_5 + n_7$$

$$n_7 = 0.00207 \text{ mol CO}_2$$

Balance atómico para Oxígeno e Hidrogeno para obtener H₂O producido y el oxígeno que no reacciona.

Para O:

$$n_1 + n_2 + 2n_3 = n_4 + n_5 + 2n_6 + 2n_7 + n_8$$

Para H:

$$4n_1 + 6n_2 = 4n_4 + 6n_5 + 2n_8$$

Se resuelve el sistema de ecuaciones

$$n_6(\text{mol O}_2) = 0.0049 \text{ mol}$$

$$n_8(\text{mol H}_2\text{O}) = 0.00363 \text{ mol}$$

6. Resultado Balance de Materia:

Entrada						
Especie	Moles	% Molar	P. M. (g/mol)	Masa	% Másico	Cantidad C
<i>CH₃OH</i>	0.002	16.67	32	0.064	14.95	0.002
<i>CH₃CH₂OH</i>	0.002	16.67	46	0.092	21.49	0.004
<i>O₂</i>	0.008	66.66	32	0.256	62.14	0
<i>Total</i>	0.012	100		0.412	100	0.006

Tabla 29. Balance de Materia de entrada apéndice B

Salida (Teórica)						
Especie	Moles	% Molar	P. M. (g/mol)	Masa	% Másico	Cantidad C
<i>CH₃OH</i>	0.00093	7.13	32	0.030	7.22	0.00093
<i>CH₃CH₂OH</i>	0.001502	11.53	46	0.069	16.77	0.0030
<i>O₂</i>	0.0049	37.61	32	0.16	38.07	0
<i>CO₂</i>	0.00207	15.85	44	0.091	22.06	0.0021
<i>H₂O</i>	0.00363	27.88	18	0.065	15.88	0
<i>Total</i>	0.01303	100		0.412	100	0.006

Tabla 30. Balance de Materia de salida apéndice B

7. Comprobación

Cantidad mol CO₂ Experimental	Cantidad mol CO₂ Teórico
0.0020359	0.0020659
Masa (g) CO₂	Masa (g) CO₂
0.089581	0.0908987

Tabla 31. Comparación CO₂ Experimental y Teórico apéndice B