

**FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO POR  $\text{TiO}_2$  Y  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$**

**JAVIER EDUARDO VILLAMIZAR VELÁSQUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS. ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT  
BUCARAMANGA  
2005**

**FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO POR  $\text{TiO}_2$  Y  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$**

**JAVIER EDUARDO VILLAMIZAR VELÁSQUEZ**

**Tesis de grado como requisito para obtener el título de Químico.**

**Directores**

**Dr. EDGAR PAEZ MOZO**

**Dr. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS. ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT  
BUCARAMANGA  
2005**

A Dios;  
A mis padres, José Alfredo y Mariedth;  
A mi hermana, Hilda y mi primo Jorge;  
Por estar siempre conmigo.

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa sus agradecimientos a:

A Colciencias y a la División de Investigaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, por su aporte financiero. Al Dr. Edgar Páez y al Dr. Fernando Martínez, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo.

A los profesores y compañeros del CICAT

Y a mis amigos por su colaboración: Pupi, teto, Nelson, lipo, lisexy, el rolo, Francy, el paisa, Fabio, bibi, Lina, los Julios, Carlos el ocañero, fores, chus, Mario che, a todos los llevo en el corazón.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. ESTADO DEL ARTE	20
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	35
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	35
2.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR	36
2.2.1 Fotodeposición de platino sobre TiO <sub>2</sub> .	36
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL TiO <sub>2</sub> /Pt.	36
2.4 IMPLEMENTACIÓN Y MONTAJE DEL FOTORREACTOR.	38
2.4.1 Caracterización de la fuente de luz	38
2.4.2 Evaluación de la masa optima de catalizador	39
2.4.3 Concentración inicial del sustrato	39
2.4.4 Ajustes al catatest de oxidación	39
3. FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO (FOCM)	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.	40
4.1.1 Síntesis y Caracterización del TiO <sub>2</sub> /Pt	40
4.2 FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO (FOCM).	43
4.2.1 Variación del pH con luz UV ( $\lambda < 256$ nm)	43
4.2.2 Fotooxidación del metano con TiO <sub>2</sub> .	44

4.2.2 Efecto de la fotodeposición del platino sobre la superficie del TiO <sub>2</sub> .	47
4.2.3 Efecto de la cantidad de platino anclado sobre el TiO <sub>2</sub> en la producción de metanol	51
5. CONCLUSIONES	55
6. RECOMENDACIONES	56
7. BIBLIOGRAFÍA	57
ANEXOS	61
APÉNDICE	66

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Actividad catalítica de los catalizadores para la oxidación parcial de metano a gas de síntesis ( $H_2/CO = 2$ )	22
Tabla 2. Productos (mmol) obtenidos en la fotólisis de metano	25
Tabla 3. Catalizadores preparados con diferente cantidad de sal ( $K_2PtCl_6$ ).	40
Tabla 4. Selectividades de productos y rendimientos del metanol en la reacción FOCM	50

## LISTA DE ESQUEMAS

	<b>Pág.</b>
Esquema 1. Producción de metanol y formaldehído.	23
Esquema 2. Formación de intermediarios en la activación del metano por $MO^+$ .	24
Esquema 3. Formación de metanol utilizando $MV^{2+}$ , para la transferencia de electrones.	26
Esquema 4: reacciones de las especies fotogeneradas electrón / hueco.	32
Esquema 5. Formación de metanol, utilizando Pt como sensibilizador para la evitar la recombinación del par $e^-/h^+$	52

## LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Solubilidad del metano en agua según el coeficiente de Bunsen ( $\beta$ )	20
Gráfica 2. Disminución del pH por aumento en la concentración de $H^+$ por efecto de la luz UV, Condiciones experimentales: 200 mL; $TiO_2$ 0.2 g Temperatura = $20 \pm 2$ °C; Tiempo reacción = 120 min.	44
Gráfica 3. % de conversión de metano vs tiempo, en oscuridad a diferentes cargas de $TiO_2$ . Condiciones experimentales: flujo de metano 20 ml/min ; 500 ml de agua ; Temperatura = $20 \pm 2$ °C; Tiempo reacción = 120 min.	45
Gráfica 4. % de conversión de metano vs tiempo, en oscuridad a diferentes temperaturas, Condiciones experimentales: flujo de metano 20 ml/min; 500 ml de agua, $TiO_2$ 0.5 g ; Tiempo reacción = 120 min.	46
Gráfica 5. % de conversión de metano y disminución del pH por efecto de la luz UV, Condiciones experimentales: flujo de metano 20ml/min ; 500 ml., $TiO_2$ 0.5g ; Tiempo reacción = 180 min	46
Gráfica 6a Efecto del %p/p de platino en el % de conversión del metano inducida por luz UV( $\lambda < 256$ nm) . Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador = 0,5 g; Temperatura = $90 \pm 2$ °C; Tiempo de reacción = 120 min.	47
Gráfica 6b. Efecto de la platinización del $TiO_2$ en la fotooxidación del metano en función del tiempo, inducida por luz UV ( $\lambda < 256$ nm) . Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador = 0,5 g; Temperatura = $90 \pm 2$ °C.	48
Gráfica 7a. productos obtenidos en la fotooxidación del metano con $TiO_2$ en función del tiempo, inducida por luz UV ( $\lambda < 256$ nm). Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador $TiO_2 = 0,5$ g; Temperatura = $90 \pm 2$ °C; Tiempo de reacción = 120 min.	49
Gráfica 7b. Productos obtenidos en la fotooxidación del metano con $TiO_2/Pt$ [1.6% p/p]. En función del tiempo inducida por luz UV ( $\lambda < 256$ nm) . Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador = 0,5 g; Temperatura = $90 \pm 2$ °C; Tiempo de reacción = 120 min.	49

Gráfica 8. Comparación en rendimiento de los productos obtenidos en la fotooxidación del metano con TiO <sub>2</sub> /Pt [1.6% p/p] y TiO <sub>2</sub> después de 120 min de reacción.	50
Gráfica 9. Efecto de la variación de la cantidad de Pt en el rendimiento en la producción de metanol. Condiciones experimentales: metano 20 ml/min, 500 ml de agua; carga de catalizador = 0.5g; $\lambda > 256$ nm; Temperatura = $90 \pm 2$ °C; Tiempo de reacción = 120 min.	51
Gráfica 10. Efecto de la variación de la cantidad de Pt en el % de selectividad en los distintos productos de la reacción de FOCM. Condiciones experimentales: metano 20 ml/min, 500 ml de agua; carga de catalizador = 0.5 g; $\lambda > 256$ nm; Temperatura = $90 \pm 2$ °C; Tiempo de reacción = 120min.	52
Gráfica 11. Efecto de la platinización del TiO <sub>2</sub> en la eficiencia fotónica en la reacción de FOCM. Condiciones experimentales: metano 20 ml/min, 500 ml de agua; carga de catalizador = 0.5 g; $\lambda > 256$ nm; Temperatura = $90 \pm 2$ °C; Tiempo de reacción = 120 min.	53

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura tridimensional del metano.	20
Figura 2. Diagrama de bandas de energía para una partícula de $\text{TiO}_2$ en un proceso fotocatalítico.	29
Figura 3. Representación esquemática de la excitación del $\text{TiO}_2$ por radiación UV en la formación de especies radicales ( $\cdot\text{OH}$ ).	30
Figura 4. Representación de la captura del electrón por parte del platino, para evitar la recombinación del par $e^-/h^+$ .	31
Figura 5. Reactor para la fotodeposición de platino sobre la superficie de $\text{TiO}_2$ y fotooxidación de metano.	34
Figura 6. Catatest, equipo para la oxidación de metano.	35
Figura 7. Difractograma del $\text{TiO}_2$ (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo).	42
Figura 8. Difractograma del $\text{Pt/TiO}_2$ obtenido por fotodeposición.	43

## LISTA DE APÉNDICE

	<b>Pág.</b>
Apéndice 1. Determinación del flujo fotónico (actinometría química)	66
Apéndice 2. Resultados obtenidos en Absorción Atómica del fotocatalizador TiO <sub>2</sub> /Pt	69
Apéndice 3. Cromatogramas que presentan los picos representativos para los compuestos de interés en las reacciones de fotooxidación del metano con TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> /Pt.	70
Apéndice 4. Curvas de calibración de los gases CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> y del CH <sub>3</sub> OH.	72
Apéndice 5. Control de evaporación del metanol	75

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Descripción del equipo “catatest de oxidación”	61
Anexo B. Determinación de los valores “full scale value” para los gases CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , He.	62
Anexo C. Esquema de funcionamiento del catatest de oxidación en la fotooxidación del metano.	64
Anexo D. Ecuaciones principales para el estudio de actividad catalítica	65

## ABREVIATURAS

$e^-_{BC}$	Electrones en la banda de conducción
$h^+_{BV}$	Huecos en la banda de valencia
$>TiOH$	Superficie hidroxilada
$TiO_2$	Óxido de titanio (IV)
$TiO_2/Pt$	Óxido de titanio platinizado
$HO\cdot$	Radical hidroxilo
$\beta$	Coefficiente de Bunsen
$MV^{2+}$	Metilviologen
$MO^+$	Cationes de óxidos metálicos
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
$\nu$	Frecuencia
$\lambda$	Longitud de onda
$\Phi$	Rendimiento cuántico
$\eta$	Eficiencia fotónica
FOCM	Foto-oxidación catalítica de metano
UV	Ultra violeta
TCD	Detector de conductividad térmica

## RESUMEN

**TÍTULO:** FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO POR TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>/Pt \*

**AUTOR:** VILLAMIZAR VELÁSQUEZ JAVIER EDUARDO \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Fotooxidación Catalítica, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Pt, metano, luz UV.

**RESUMEN:** En este trabajo se investigó una aplicación de la fotocatalisis del TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Pt. La funcionalización de la superficie del TiO<sub>2</sub> con platino mostró ser una alternativa valiosa para aumentar la capacidad oxidativa del semiconductor, manifestándose en la oxidación del metano. Los materiales preparados se caracterizaron por Absorción Atómica, DRX y IR (pastilla de KBr). Su actividad catalítica fue evaluada en la fotooxidación del metano en un medio acuoso, en presencia de luz UV a diferentes temperaturas (20, 60 y 90°C) y presión ambiente. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en un fotorreactor estacionario de cuarzo de 500mL capacidad, utilizando como fuente de radiación una lámpara de 5.5 W ( $\lambda < 256\text{nm}$ ).

El seguimiento de la reacción y cuantificación de los productos de oxidación se realizó por cromatografía de gases (GC), identificándose principalmente compuestos de carbono como CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> para el TiO<sub>2</sub>. En las reacciones con TiO<sub>2</sub>/Pt 1.6%p/p a 90°C se alcanzaron las conversiones más altas y la aparición de CH<sub>3</sub>OH con un rendimiento del 19%, los rendimientos hacia el CH<sub>3</sub>OH decrecieron con la disminución del % de platino depositado en la superficie del TiO<sub>2</sub>. La eficiencia fotónica de la oxidación del sustrato para TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Pt 1.6%p/p a 90°C fue  $6.99 \times 10^{-4}$  y  $1.13 \times 10^{-3}$ , respectivamente; manteniendo un flujo de fotones incidente constante y controlado ( $I_0 = 2.42 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$  en el rango de longitud de onda de 254-358 nm,).

La fotooxidación catalítica del metano se llevó a cabo por la interacción de los fotohuecos ( $h^+$ ) generados en la banda de valencia del semiconductor fotoexcitado, con el agua del sistema. Según la literatura, estos huecos pueden interactuar con el agua formando el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), especie conocida por su alta capacidad oxidativa. Un incremento en la fotooxidación del metano fue observado cuando los sistemas TiO<sub>2</sub> se modificaron con depósitos de platino. Este efecto se debe, a la efectividad del platino para atrapar los electrones de la BC y disminuir la recombinación del par electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ).

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** CATALYTIC PHOTOOXIDATION OF THE METHANE BY TiO<sub>2</sub> AND TiO<sub>2</sub>/Pt \*

**AUTHOR:** VILLAMIZAR VELÁSQUEZ JAVIER EDUARDO \*\*

**KEYWORDS:** Catalytic Photooxidation, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Pt, methane, UV light.

**DESCRIPCIÓN:** In this work, we investigated an application of the photocatalysis of the TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Pt. The modification of the TiO<sub>2</sub> surface with platinum showed to be an alternative to extent the oxidative capacity of the semiconductor, manifesting in the oxidation of methane. The prepared materials were characterized by atomic absorption, DRX and IR (pastille of KBr). Their catalytic was evaluated in the Photooxidation of the methane in an aqueous average, in presence of UV light at different temperature (20, 60 and 90°C) and ambient pressure. The photocatalytic reaction was carried out in a quartz batch photoreactor of 500mL, using as sources of radiation a lamp of 5.5 W(  $\lambda < 256\text{nm}$ ).

The follow-up of the reaction and quantification of the oxidation products was carried out by gas chromatography (GC), identifying mainly coal composts the same as CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> for the TiO<sub>2</sub>. In the reactions with TiO<sub>2</sub>/Pt 1.6%p/p at 90°C the highest conversion were reached and the apparition of CH<sub>3</sub>OH with a yield of the 19%, the yield toward the CH<sub>3</sub>OH decreased with the diminution of the % of deposit platinum in the surface of the TiO<sub>2</sub>. The photonic efficiency of the oxidation of the substrate by TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Pt 1.6%p/p at 90°C were  $6.99 \times 10^{-4}$  and  $1.13 \times 10^{-3}$  respectively; with an photonic flux constant and controlled ( $I_0 = 2.42 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$  in the 254-358 nm range)

The catalytic Photooxidation of the methane is attributed to the interaction photoholes (h<sup>+</sup>) generates in the valence band of the photoexcited semiconductor, with the system water. According to the literature, these holes react with the water to form the hydroxide radical (·OH), which has high oxidative capacity. Photodeposition of platinum on the TiO<sub>2</sub> systems enhanced the photooxidation rate of methane. This effect is due to the fact that electron trapping in Pt the conduction band and decrease the pair electron/hole (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) recombination.

---

\* Final studies work report.

\*\* Faculty of sciences, Chemistry.

## INTRODUCCION

Debido a la gran reserva de gas natural, el metano aparece como la fuente de carbono mas barata y más disponible para la industria petroquímica. El metano es el producto final de la putrefacción anaeróbica de las plantas, es decir, de la descomposición de ciertas moléculas muy complejas. Como tal, es el principal constituyente (hasta un 97%) del gas natural. Es el peligroso grisú de las minas de carbón y puede verse aflorar burbujeando en las ciénagas como gas de los pantanos<sup>1</sup>.

Por razones de seguridad, las minas de carbón subterráneas deben agotar el metano que se produce en el interior; una de las maneras es dejarlo salir directamente al medio ambiente por una serie de aberturas, lo que representa una pérdida valiosa de fuente de combustible pero que también contribuye al recalentamiento global.

La legislación y las instituciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados en aire. Los compuestos orgánicos volátiles como el metano pueden actuar como contaminantes químicos y representar un riesgo ambiental para la salud pública. Estas sustancias pueden ser destruidas químicamente (mineralizadas), o tratadas por adsorción, incineración o condensación.

Se han propuesto varios procesos catalíticos para la conversión del metano en productos de mayor valor agregado, generalmente compuestos oxigenados<sup>2,3,4</sup>.

---

<sup>1</sup> Morrison, R. y Boyd, R.. Química Orgánica. 5 ed. México: Addison Wesley, **1998**. p. 41.

<sup>2</sup> Baowei, W.; Genhui, X., *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2003**, 12:33, 178

<sup>3</sup> Weckhuysen, B.; Rosynek, M.; Lunsford, J., *Catalysis Letters*, **1998**, 52, 31

<sup>4</sup> Savinov, S.; Lee, H.; Song, H.; Byung-Ki Na., *Corean J. Chem. Eng.*, **2004**, 21:3, 601

Sin embargo, por su estabilidad se requieren condiciones especiales para su activación y de esta forma obtener altas conversiones y selectividades apropiadas.

Además, durante varios años, la investigación en la conversión de metano se ha enfocado en obtener combustibles líquidos, químicos e intermedios de manera apropiada<sup>5</sup>. Una de las actuales áreas de investigación es la conversión de metano a metanol. Este compuesto es líquido a temperatura ambiente lo que facilita el transporte, almacenamiento y su comercialización empleando la tubería de petróleo existente con la infraestructura de distribución<sup>6</sup>.

Como alternativa a los procesos catalíticos se ha propuesto la oxidación fotocatalítica de metano la cual se podría llevar a cabo usando condiciones suaves de reacción mediante el empleo de luz, agua y un semiconductor<sup>5,6</sup>. La ventaja principal de usar fotocatalizadores para promover la fotoconversión junto con un agente de electrón-transferencia es que permite que la reacción ocurra con luz visible a presión atmosférica, por lo que hacen una opción de proceso atractiva y relativamente económica. Sin embargo, las conversiones son bajas debido a la baja solubilidad del metano en agua<sup>7</sup>, que limita su conversión.

Los estudios se han centrado en la búsqueda del catalizador idóneo para el proceso, en el estudio de la susceptibilidad de compuestos orgánicos de diversa naturaleza a ser oxidados por este método, y en las aplicaciones potenciales de esta tecnología.

La mayoría de los estudios de procesos fotocatalíticos se han llevado a cabo en reactores experimentales de laboratorio, desarrollándose a partir de ellos algunos prototipos como sistemas de purificación comerciales.

---

<sup>5</sup> Noceti, R.; Taylor, C.; D'este, J., *Catal. Today*, **1997**, 33, 199

<sup>6</sup> Noceti, R.; Taylor, C.; D'este, J., *Catal. Today*, **2000**, 55, 259

<sup>7</sup> Noceti, R.; Taylor, C.; D'este, J., *Catal. Today*, **2003**, 84, 9

El escalado de condiciones de laboratorio a sistemas comerciales resulta complejo porque la creación de tales sistemas demanda, para su diseño y puesta en marcha, cálculos macrocinéticos basados en datos microcinéticos y mecanismos de reacción, no siempre disponibles.

En este trabajo se propone la fotooxidación catalítica del metano usando el  $\text{TiO}_2$  platinizado dado que el  $\text{TiO}_2$  irradiado con luz genera especies electrón/hueco que pueden recombinarse rápidamente disminuyendo la eficiencia del proceso, pero la presencia de depósitos de platino puede aumentar el tiempo de vida del electrón en la banda de conducción del semiconductor<sup>8,9</sup> mediante la creación de un potencial de Schottky. La actividad fotocatalítica del óxido de titanio(IV) platinizado se evaluará en la oxidación de metano bajo diferentes condiciones de luminosidad y temperatura, a presión atmosférica.

La búsqueda de catalizadores que aumenten la fotooxidación ha llevado a utilizar materiales semiconductores cuya brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción sea relativamente estrecha. Por consiguiente el semiconductor óxido de titanio(IV) con un  $E_g$  equivalente a 3.2 eV ( $\lambda < 380$  nm) es apropiado por que no requiere valores muy altos de energía para la activación del  $\text{TiO}_2$ .

En este trabajo se propone la modificación de la superficie del  $\text{TiO}_2$  con depósitos de Pt y evaluarlo en la fotooxidación del metano en medio acuoso

---

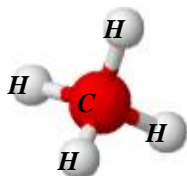
<sup>8</sup> Fox, M.; Dulay, M., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 341

<sup>9</sup> Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 671

## 1. ESTADO DEL ARTE

El metano es el miembro más simple de la familia de los alcanos, y de hecho uno de los compuestos orgánicos más simples. Como la molécula de metano es muy simétrica, de lo que resulta que la molécula en sí no es polar<sup>1</sup>. Luego el metano es una molécula muy estable y de baja solubilidad en el agua, aproximadamente 0.033 ml de metano por mililitro de agua a 20°C.

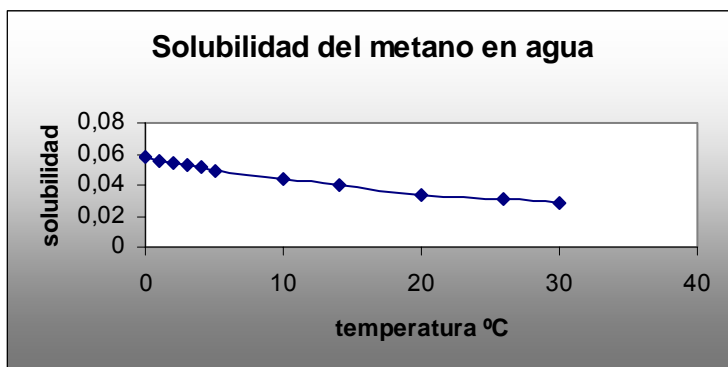
**Figura 1.** Estructura tridimensional del metano



La longitud del enlace C-H = 1.10Å y el ángulo entre los enlaces tetraédricos es de 109.5°. Se necesitan 105 kcal/mol para romper uno de los enlaces del metano.

Los experimentos realizados por Yamamoto et. al.<sup>10</sup> y Claussen et al.<sup>11</sup> para hallar la solubilidad del metano en agua destilada fueron basados en los coeficientes de solubilidad de Bunsen ( $\beta$ ), donde se observa que ésta es afectada por el incremento de la temperatura.

**Grafica 1.** Solubilidad del metano en agua según el coeficiente de Bunsen  $\beta$  (ml de CH<sub>4</sub> por ml de H<sub>2</sub>O)



<sup>10</sup> Yamamoto, S.; Alcauskas, J.; Crozier, T., *J. Chem. Eng Data*, **1976**, 21, 78

<sup>11</sup> Claussen, W.; Polglase, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 4817

El coeficiente de solubilidad de Bunsen puede ser expresado como función de la temperatura (ecuación 5), donde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ , son constantes y  $T$  es la temperatura en Kelvin.

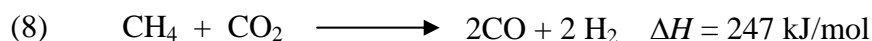
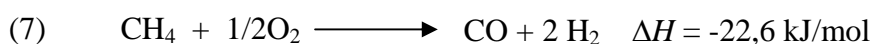
$$(5) \quad \ln \beta = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100)$$

$$\left. \begin{array}{l} A_1 = -67.1962 \\ A_2 = 99.1624 \\ A_3 = 27.9015 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Constantes para el cálculo de } \beta \text{ del metano en la} \\ \text{ecuación 5} \end{array}$$

Algunos trabajos<sup>12,13</sup> presentan la solubilidad de metano en alcoholes como metanol, etanol a 280.15 K en donde se obtiene una solubilidad de 0.088 a 11MPa de presión o también en ciclohexano a temperaturas desde 323 a 423K y de presiones entre 1.0 y 9.6MPa presentando mejores resultados de solubilidad (0.201 - 0.222) en condiciones de temperatura 423K y presiones >8.0MPa.

Con el fin de buscar una mejor solubilidad del metano en distintos compuestos orgánicos, la comunidad científica ha trabajado en condiciones drásticas de temperatura y presión<sup>14,15,16</sup>.

Durante muchos años el metano ha sido sometido a distintos procesos catalíticos, para su aprovechamiento como materia prima. Un ejemplo claro es la oxidación parcial de metano a gas de síntesis, mediante las siguientes reacciones:



<sup>12</sup> Ukai, T.; Kodama, D.; Miyazaki, J.; Kato, M., *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, 47, 1320

<sup>13</sup> Darwish, N.; Gasem, K.; Robinson, R., *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 238

<sup>14</sup> Sebastián, H.; Lin, H.; Chao, K., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1981**, 20, 346

<sup>15</sup> Rettich, T.; Handa, Y.; Battino, R.; Wliheim, E., *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 3230

<sup>16</sup> Jou, F.; Carroll, J.; Mather, A.; Otto, F., *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 781

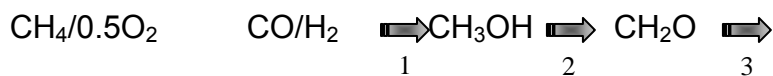
Tang et. al.<sup>17</sup> han planteado el uso de catalizadores de Ni/MgO, Ni/CaO, Ni/CeO<sub>2</sub>, en la oxidación parcial del metano a presión atmosférica y 750°C. Estos catalizadores tienen una carga de Ni alrededor del 13 % en peso. La tabla 1 muestra los resultados de estos catalizadores

**Tabla 1.** Actividad catalítica de los catalizadores para la oxidación parcial de metano a gas de síntesis (H<sub>2</sub>/CO = 2)

Catalizador	CH <sub>4</sub> conversión (%)	CO selectividad (%)	H <sub>2</sub> selectividad (%)
Ni/MgO	91.2	92.4	96.3
Ni/CaO	90.9	92.3	96.5
Ni/CeO <sub>2</sub>	91.6	93.3	96.0

En los mismos procesos, y tratando de mejorar las condiciones de reacción Drago et al.<sup>18</sup> hacen un cambio en el catalizador y en la temperatura, utilizando el NiO/SiO<sub>2</sub> a 500°C y presión atmosférica, obteniendo rendimientos de conversión de metano cerca del 80%. Otros trabajos han reportado el uso de carburos metálicos para el reformado de metano<sup>19</sup> a diferentes temperaturas y presiones, mostrando resultados satisfactorios con conversiones de CH<sub>4</sub> hasta un 98.8%.

Los productos obtenidos en la oxidación parcial del metano, como en el caso del gas de síntesis, es la producción de metanol y formaldehído<sup>20</sup>, según el esquema 2.



**Esquema 1.**

<sup>17</sup> Tang, S.; Lin, J.; Tan, K., *catalysis letters*, **1998**, 51, 169

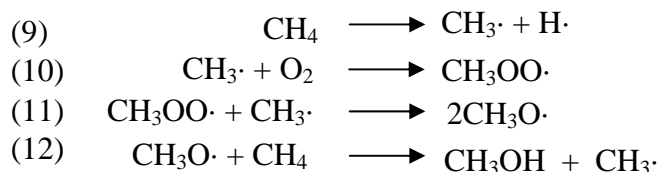
<sup>18</sup> Drago, R.; Jurezyk, K.; Kob, N.; Bhattacharyya, A.; Masin, J., *Catalysis Letter*, **1998**, 51, 177

<sup>19</sup> Claridge, J.; York, A.; Brungs, A.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J., *Journal of Catalysis*, **1998**, 180, 85

<sup>20</sup> Herman, R.; Sun, Q.; Shi, S.; Klier, K.; Bhasin, M., *Catalysis Today*, **1997**, 37, 1

En los estudios realizados por Yarlagadda et al.<sup>21</sup> en la oxidación parcial de metano a metanol para temperaturas entre 400-500°C y 25-65 atm, la selectividad de metanol obtenida fue de 75-80% en condiciones de operación de 65 atm, 450°C y con un tiempo de residencia aproximadamente de 2 minutos.

La selectividad depende significativamente de la concentración de oxígeno y de la presión de reacción. Considerando los trabajos de la oxidación parcial de metano<sup>22,23,24,25,26</sup> ha sido propuesto el siguiente esquema para la formación de metanol (reacciones 9-12)



Sin embargo, en la activación del metano por  $\text{MO}^+$  (cationes de óxidos metálicos), pueden convertirlo a metanol<sup>27</sup>, Metz et al<sup>28</sup> y otros<sup>29,30</sup> usando  $\text{FeO}^+$  observaron que hay una competencia entre dos procesos: formación de  $\text{FeOH}^+ + \text{CH}_3\cdot$  (57%) y  $\text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$  (41%), en estos procesos aparece un tercer camino competitivo de menor proporción  $\text{FeCH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  (2%), los procesos mencionados son representados en el esquema 2.

<sup>21</sup> Yarlagadda, P.; Morton, L.; Hunter, N.; Gesser, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 252

<sup>22</sup> Gesser, H.; Hunter, N.; *Chemical Reviews*, **1985**, 85, 235

<sup>23</sup> Feng, W.; Knopf, F.; Dooley, K., *Energy and Fuel*, **1994**, 8, 815

<sup>24</sup> Walsh, D.; Martenak, D.; Han, S.; Palermo, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 1259

<sup>25</sup> Rytz, D.; Baiker, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2287

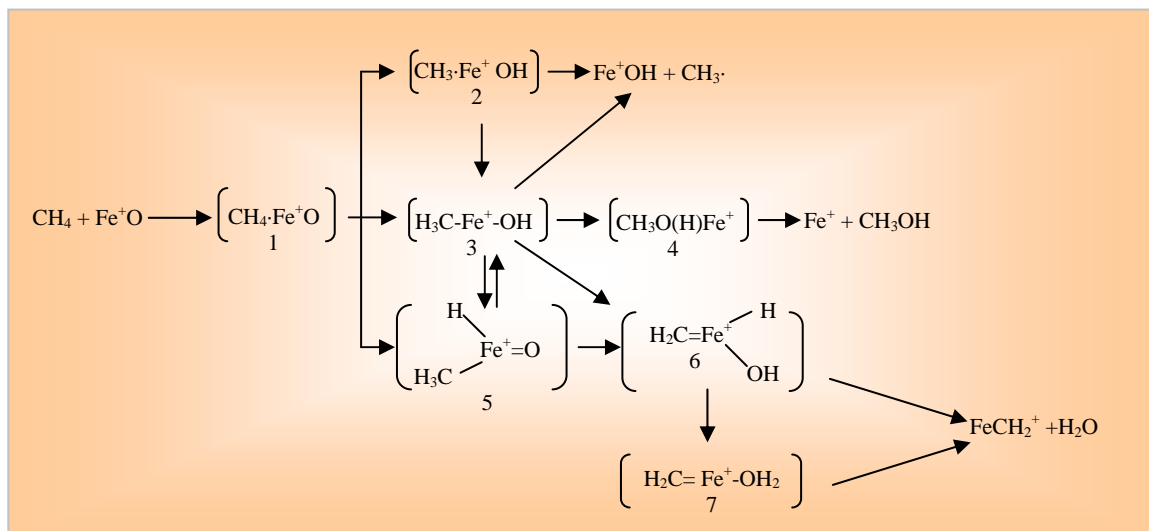
<sup>26</sup> Sekine, Y.; Fujimoto, K., *Energy and Fuel*, **1996**, 10, 1278

<sup>27</sup> Yoshizawa, K.; Shiota, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12317

<sup>28</sup> Metz, R.; Aguirre, F.; Husband, J.; Thompson, C.; Stringer, K., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 4071

<sup>29</sup> Schröder, D.; Fiedler, A.; Hrusák, J.; Schwarz, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1215

<sup>30</sup> Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Kagawa, Y.; Yamabe, T., *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, 104, 2552



**Esquema 2.** Formación de intermediarios en la activación del metano por  $\text{MO}^+$

Buscando una nueva alternativa, Ogura et al.<sup>31</sup> propone la fotólisis oxidativa de metano en presencia de vapor de agua y aire a  $100^\circ\text{C}$  y presión atmosférica para la producción de metanol. Ellos describen que la formación de radicales hidroxilo es la clave para la activación del metano, y que la conversión fotoquímica es dependiente de la relación de  $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$  según los productos esperados, ver tabla 2.

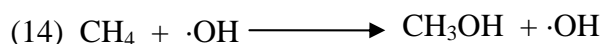
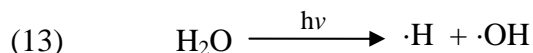
**Tabla 2.** Productos (mmol) obtenidos en la fotólisis de metano<sup>a</sup>

Productos	$N(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$				
	0.02	0.04	0.14	0.15	0.33
$\text{CH}_3\text{OH}$	12.6	17.2	9.9	13.6	11.7
$\text{HCOOH}$	1.1	2.2	2.1	2.8	2.3
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0.1	18.1	26.6	23.3	21.5
$\text{HCHO}$	19.6	16.6	12.3	10.9	10.9
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.3	0.7	-	-	-
$\text{CO}_2$	1.9	4.1	3.7	3.7	4.8
Conv. de $\text{CH}_4$	5.4	8.9	8.4	8.3	7.8

<sup>a</sup> tiempo de reacción 3h, temperatura  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4$  75%; aire 25%

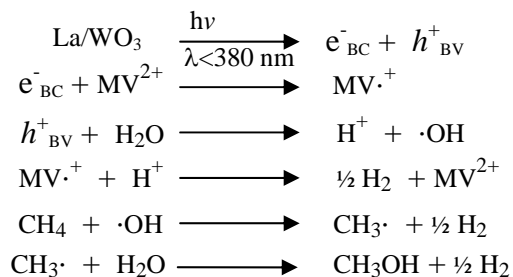
<sup>31</sup> Ogura, K.; Migita, C.; Fujita, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 1387

Por su parte McNesby et al.<sup>32</sup> agregan que la generación de radicales hidroxilos es producto de la fotólisis del agua, (reacción 13) y la formación de metanol es atribuida a la reacción entre el metano y el radical hidroxilo (reacción 14).



Gonzalez- Martin et al.<sup>33</sup> estudiaron la fotoconversión de metano a metanol utilizando membranas porosas de mezclas de semiconductores, donde plantean la activación del metano por medio del esquema 3, propuesto por Noceti et al.<sup>5-7</sup> al irradiar el semiconductor genera las especies que reaccionan con el metano para formar metanol.

**Esquema 3.** Formación de metanol utilizando  $\text{MV}^{2+}$ , para la transferencia de electrones



Adicionalmente otros trabajos<sup>34</sup> han estudiado la reacción en la superficie del  $\text{MoO}_3(010)$  utilizando un método de simulación computacional, en cuyo caso el metano y oxígeno como reactantes se utilizaron bajo diferentes proporciones  $\text{P}_{\text{CH}_4}/\text{P}_{\text{O}_2}$  (0.9; 1.5; 2.6). La selectividad de metanol más alta se obtuvo para una proporción  $\text{P}_{\text{CH}_4}/\text{P}_{\text{O}_2} = 1.5$

<sup>32</sup> McNesby, J.; Tanaka, I.; Okabe, H., *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 605

<sup>33</sup> Gonzalez-Martin, A.; Murphy, O., *United States Patent*, **2000**.

<sup>34</sup> Moshfegh, A.; Dashti, M., *Surface Review and Letters*, **2004**, 11, 33

La oxidación fotocatalítica ha sido utilizada por sus ventajas en el tratamiento de aguas residuales<sup>35,36,37</sup> y así como en la eliminación de compuestos volátiles presentes en el aire<sup>38</sup>, porque se ha logrado verificar la degradación de una gran variedad de contaminantes orgánicos. Además la fotocatalisis permite utilizar la luz solar como fuente eficiente de irradiación visible<sup>39</sup>.

La fotocatalisis heterogénea usa óxidos semiconductores, cuya superficie proporciona el entorno sobre el cual es posible iniciar mediante irradiación, reacciones de óxido-reducción.

En el campo industrial y de investigación los sólidos de interés especialmente son semiconductores de la familia de óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre otros), sulfuros (ZnS, CdS) y selenuros,<sup>40,41,42,43</sup> ya sea en forma pura, mezclados o soportados, pero el dióxido de titanio ha sido el que mayor número de aplicaciones presenta debido a su alta eficiencia, estabilidad química e inactividad biológica.<sup>44,45,46</sup>

Los semiconductores poseen bandas asociadas con niveles de energías de sus orbitales. El nivel de menor energía presenta la mayor densidad electrónica y está asociada con los enlaces covalentes entre los átomos, recibiendo el nombre de banda de valencia. Por otra parte, los niveles de más alta energía se encuentran

---

<sup>35</sup> Philippopoulos, C.; Oreopoulou, A., *Proceeding of the 8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology*. **2003**. A , 674

<sup>36</sup> Salaices, M.; Serrano, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 5455

<sup>37</sup> Kamat, P. V., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 267

<sup>38</sup> Jacoby, W.; Blake, D.; Fennell, J.; Boulter, J.; Vargo, LeAnn.; George, M.; Dolberg, S., *Journal Air and Waste Manage. Assoc.*, **1996**, *46*, 891

<sup>39</sup> Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, *37*, 1

<sup>40</sup> Hagfeldt, M.; Grätzel, M., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.

<sup>41</sup> Rossetti, R.; Beck, S.; Brus, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 980

<sup>42</sup> Sclafani, A.; Palmisano, L.; Davi, E. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, *56*, 113

<sup>43</sup> Gravelle, S.; Langham, B.; Geisbrecht, B. *J. Chem. Ed.* **2003**, *8*, 911

<sup>44</sup> Xu, Y.; Chen, Z. *Chem. Letters*, **2003**, *32*, 592.

<sup>45</sup> Linsebigler, A. Lu, G. Yates, J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735

<sup>46</sup> Calvo, M.; Candal, R.; Bilmes, S. *Environm. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4132

vacíos y se denominan bandas de conducción. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción define, entre otros aspectos, la sensibilidad del semiconductor a la irradiación con una cierta longitud de onda.

La habilidad de un semiconductor para iniciar el traslado de un electrón fotoinducido hacia las partículas adsorbentes se gobierna por las posiciones relativas de energía de la banda de conducción del semiconductor y las energías de los orbitales LUMO de los partículas adsorbentes, manifestadas generalmente mediante potenciales electro-químicos. El nivel del potencial pertinente del aceptador se exige que deba estar debajo de la banda de conducción del semiconductor. Por otra parte, el nivel del potencial del donador debe ser sobre la posición de banda de valencia del semiconductor para donar un electrón al hueco ( $h^+$ ).<sup>47</sup>

La fotoexcitación con una energía igual o mayor que la del semiconductor promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco deficiente de electrones ( $h^+$ )<sup>48</sup>. Si un hueco foto-generado alcanza la superficie del semiconductor, puede reaccionar con un substrato absorbido a través de la transferencia electrónica interfacial, asumiendo que el adsorbato posee un potencial redox apropiado para que se lleve a cabo una reacción termodinámicamente permitida.

Según Bickley et al.<sup>49</sup> y Dibble et al.<sup>50</sup>, es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad sea sostenible. Según esta idea, si el gas tratado está exento de agua, el catalizador utiliza su agua superficial para generar los radicales  $\cdot OH$  (especie considerada

---

<sup>47</sup> Benedix, R.; Dehn, F.; Quaas, J.; Orgass, M. *LACER* N° 5, **2000**, 157

<sup>48</sup> Hirakawa, T.; Nosaka, Y. *Langmuir*. **2002**, 18, 3247

<sup>49</sup> Bickley, R.; Stone, F. J. *Catal.*, **1973**, 31, 398

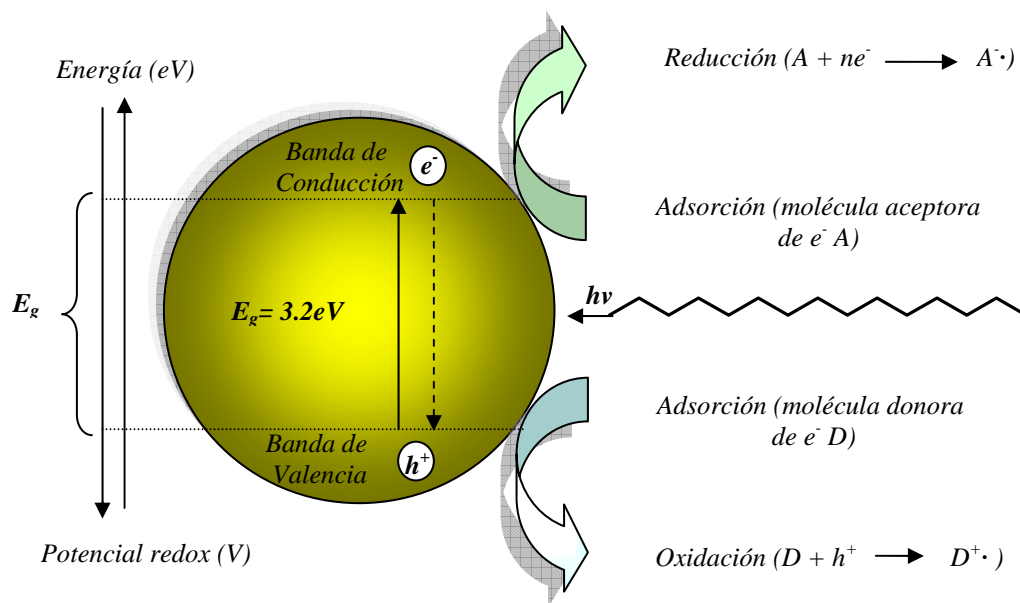
<sup>50</sup> Dibble, L.; Raupp, G. *Catal Letters*, **1990**, 4, 345

directamente responsable del ataque a la materia orgánica) hasta que, una vez agotada ésta, la reactividad desaparece lo que no ocurre en fase acuosa.

En las reacciones fotocatalíticas el hueco fotogenerados en la superficie de TiO<sub>2</sub> es capaz de oxidar cualquier compuesto orgánico. En solución acuosa, la producción de radicales hidroxilo está favorecida debido a la abundancia de grupos hidroxilo en la superficie del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, en fase gas los sustratos orgánicos pueden captar por si mismos los huecos fotogenerados<sup>51</sup>.

Por lo tanto, un agente reductor puede oxidarse al transferir un electrón al hueco foto-generado en la superficie, y un oxidante adsorbido puede reducirse al aceptar un electrón de la superficie (ver figura 2).

**Figura 2.** Diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO<sub>2</sub> en un proceso fotocatalítico<sup>53</sup>.

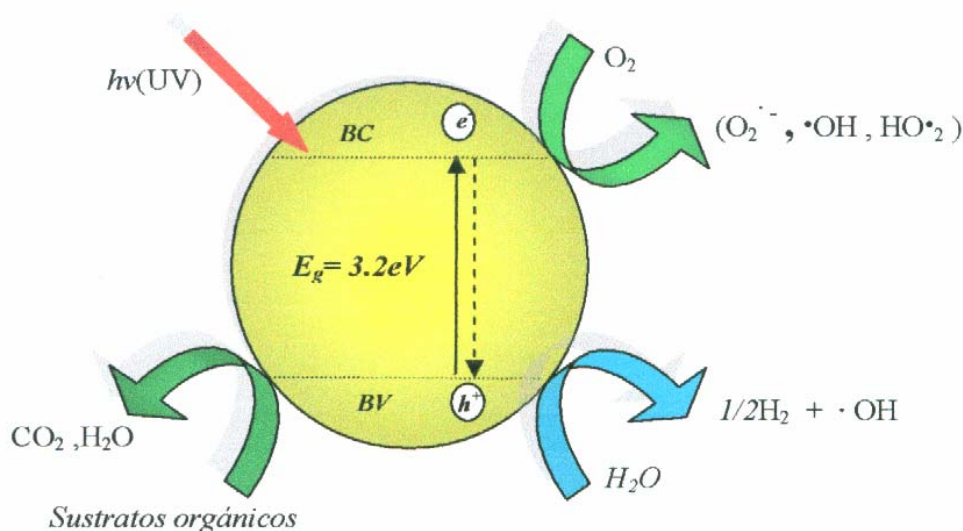


Los radicales  $\cdot\text{OH}$  se forman por la interacción de los  $h^+_{\text{BV}}$  con el agua o con los grupos OH de la superficie del sólido ( $>\text{TiOH}$ ); a su vez los  $e^-_{\text{BC}}$  pueden

<sup>51</sup>Alberici, R.; Jardim, W. Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, 14 (1-2), 55

reaccionar con el oxígeno presente originando especies oxigenadas muy inestables ( $\cdot\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ )<sup>54,52,53,54,55</sup> y por consiguiente, dar inicio a la oxidación avanzada de una amplia variedad de hidrocarburos alifáticos<sup>56,57,58</sup> y aromáticos,<sup>59,60,61</sup> produciendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y ácidos inorgánicos. En el caso la oxidación de metano se espera que los radicales  $\cdot\text{OH}$  del medio lo activen,<sup>5,6,7,62</sup> pero se hace necesario tener en cuenta la presencia de las otras especies oxidantes (véase figura 3).

**Figura 3.** Representación esquemática de la excitación del  $\text{TiO}_2$  por radiación UV en la formación de especies radicales ( $\cdot\text{OH}$ )



<sup>52</sup> Perkins, C.; Henderson, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3856

<sup>53</sup> Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4862

<sup>54</sup> Li, X.; Chen, C.; Zhao, J. *Langmuir*. **2001**, *17*, 4118

<sup>55</sup> Cabrera, M.; Negro, A.; Alfano, O.; Cassano, A. *Journal of catalysis*. **1997**, *172*, 374

<sup>56</sup> Liao, L-F.; Wu, W.; Chen, C.; Lin, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7678

<sup>57</sup> Zhang, Y.; Xiong, G.; Yao, N.; Yang, W.; Fu, X. *Catal. Today*, **2001**, *68*, 89

<sup>58</sup> El-Morsi, T.; Budakowski, W.; Abd-El-Aziz, A.; Friesen, K. *Environm. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1018.

<sup>59</sup> Muggli, D.; Ding, L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2001**, *32*, 181

<sup>60</sup> Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 309

<sup>61</sup> Li, X.; Cabbage, J.; Tetzlaff, T. Jenks, W. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8509

<sup>62</sup> Ogura, K.; Migita, C.; Fujita, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1387

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) y la radiólisis de pulso<sup>63,64</sup> han demostrado que el agua adsorbida sobre el TiO<sub>2</sub>, reacciona con los huecos fotogenerados para producir radicales ·OH.<sup>65,66</sup> Algunos autores consideran los radicales ·OH como la especie mayoritaria responsable para llevar a cabo la oxidación de moléculas orgánicas.<sup>67</sup>

Por ejemplo, Noceti et al.<sup>5,6,7</sup> trabajaron con el óxido de tungsteno(WO<sub>3</sub>), dopado con una serie de metales: cobre, lantano, platino y una mezcla de cobre-lantano, observando la mejor actividad con el óxido de tungsteno dopado con lantano, La/WO<sub>3</sub> ( $\lambda > 410$  nm), proponiendo que la conversión del metano se lleva a cabo por la interacción del radical ·OH con la molécula de metano, esta conversión muestra dependencia de la temperatura, debido a que la selectividad hacia el metanol baja cuando disminuye la temperatura.

Sin embargo, la velocidad de recombinación de las especies fotogeneradas es un obstáculo para los sistemas catalíticos que trabajan con luz, debido a que disminuye la oxidación de los sustratos. Una manera para evitar la recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> es modificando la superficie del TiO<sub>2</sub> con depósitos de metales nobles,<sup>68,69,70</sup> la presencia de un metal noble mejora la fotoactividad del sólido<sup>71,72</sup>, a través de la barrera de Schottky.<sup>73,74,75,76,77</sup>

---

<sup>63</sup> Bahnemann, D.; Hilgendorff, M.; Memming, R., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 4265

<sup>64</sup> Micic, O.; Zhang, Y.; Cromack, K.; Trifunac, A.; Thurnauer, C., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 13284

<sup>65</sup> Bickley, R.; Stone, F., *J. Catal.* **1973**, *31*, 389

<sup>66</sup> Riegel, G.; Bolton, J., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 4215

<sup>67</sup> Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Minero, C.; Fox, M., *Langmuir*, **1989**, *5*, 250

<sup>68</sup> Bahnemann, D.; Mönig, J.; Chapman, R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3782

<sup>69</sup> Driessen, M.; Grassian, V., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1418

<sup>70</sup> Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439

<sup>71</sup> Chen, J.; Ollis, D.; Rulkens, W.; Bruning, H., *Water res.*, **1999**, *33*, 661

<sup>72</sup> Leland, J.; Bard, A., *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5083

<sup>73</sup> Mahapatro, A.; Ghosh, S., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 4840

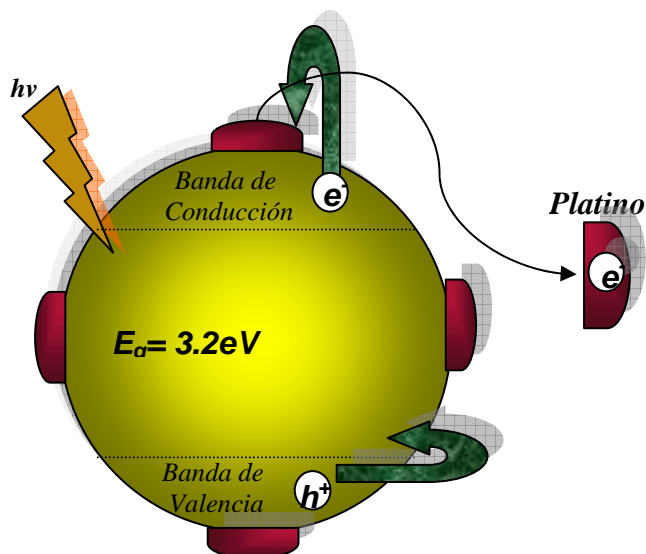
<sup>74</sup> Miller, A.; Gaffney, K.; Liu, S.; Szymanski, P.; Garrett-Roe, S.; Wong, C.; Harris, C., *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, *106*, 7636

<sup>75</sup> Gan, S.; Liang, Y.; Baer, D.; Sievers, M.; Herman, G.; Peden, C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2412

<sup>76</sup> Linsebigler, A.; Rusu, C.; Yates, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5284

<sup>77</sup> Park, H.; Choi, W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3885

**Figura 4.** Representación de la captura del electrón por parte del platino, para evitar la recombinación del par  $e^-/h^+$



El electrón que se encuentra en la banda de conducción, cuando interactúa con el metal surge una barrera de potencial que hace que se dificulte el regreso a su estado inicial y de esta manera el tiempo de vida del par electrón-hueco aumenta aproximadamente en  $1\mu\text{s}$ ,<sup>13,78</sup> evitando la recombinación rápida del par  $e^-/h^+$ .

Varios estudios han utilizado el platino,<sup>79,80,81,82,83</sup> para aumentar la actividad del semiconductor  $\text{TiO}_2$ , el cual captura los electrones y así facilita la interacción de los huecos y electrones generados con los reactantes adsorbidos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (figura 4). La velocidad del proceso de recombinación compete con la captura de electrones por parte del platino<sup>13</sup>.

<sup>78</sup> Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7258

<sup>79</sup> Raskó, J.; Kecskés, T.; Kiss, J., *Journal of Catalysis*, **2004**, *224*, 261

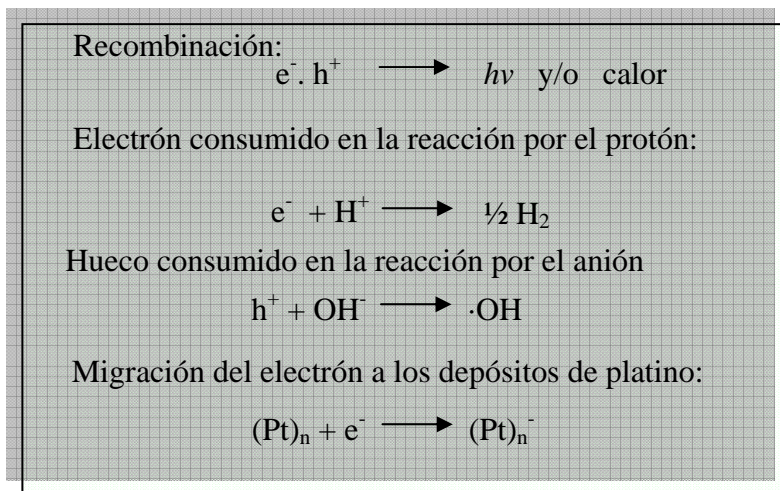
<sup>80</sup> Hufschmidt, D.; Bahnemann, D.; Testa, J.; Emilio, C.; Litter, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A.*, **2002**, *148*, 223

<sup>81</sup> Wei, J.; Iglesia, E., *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 4094

<sup>82</sup> Keller, V.; Bernhardt, P.; Garin, F., *Journal of Catalysis*, **2003**, *215*, 129

<sup>83</sup> Islam, A.; Sugihara, H.; Hara, K.; Singh, L.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Takahashi, Y.; Murata, S.; Arakawa, H., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5371

**Esquema 5:** Reacciones de las especies fotogeneradas electrón / hueco<sup>81</sup>



Como se mencionó anteriormente, la deposición de platino<sup>84</sup> y otros metales,<sup>85,86,87,88</sup> sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> incrementa el tiempo de vida de los electrones en la BC del TiO<sub>2</sub> a través de la formación de una barrera de potencial en la interfase Metal-Semiconductor. Este efecto aumenta la probabilidad de la interacción de los huecos generados con la molécula de agua llevando a cabo la formación del radical ·OH, necesario para que ataque la molécula del metano, generando posteriormente el metanol como producto principal.

En el presente trabajo se propone la modificación del TiO<sub>2</sub> con depósitos de platino, y estudiar su efecto en la fotooxidación del metano en medio acuoso.

<sup>84</sup> Zhao, W.; Chen, C.; Li, X.; Zhao, J., *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 5022

<sup>85</sup> Lopez, N.; Norskov, J.; Janssens, T.; Carlsson, A.; Puig-Molina, A.; Clausen, B.; Grunwaldt, J., *Journal of Catalysis*, **2001**, *40*, 5343

<sup>86</sup> Lees, A.; Kleverlaan, C.; Bignozzi, C.; Vos, J., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5343

<sup>87</sup> Jan Jacobs., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 6507

<sup>88</sup> Di Paola, A.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Uosaki, K.; Ikeda, S.; Ohtani, B., *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 5022

## 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En esta sección se muestra la metodología a seguir en el montaje y adecuación del fotorreactor, caracterización de las fuentes de luz y algunas de las pruebas a realizar para el control y seguimiento de las reacciones.

También se describen las condiciones de reacción y los parámetros seguidos para la evaluación de la actividad y estabilidad de los catalizadores para llevar a cabo la fotooxidación del metano.

### 2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

**2.1.1 Reactivos.**  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo), hexacloroplatinato de potasio ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) (Aldrich), metanol (J.T.Baker), ácido clorhídrico (EM Science), ácido nítrico (EM Science), Los gases: metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, helio (Oxígenos de Colombia)

**2.1.2 Materiales y Equipos.** Las reacciones se realizaron en un fotorreactor de cuarzo de 500 mL, marca (ACEGLASS), provisto de un sistema de refrigeración con agua.

**Figura 5.** Reactor para la fotodeposición de platino sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> y fotooxidación de metano.



Se usó como fuente de radiación: luz UV (lámpara de 5.5 W,  $\lambda < 256\text{nm}$ ). Para determinar la intensidad incidente de la lámpara  $I_0$ , se empleó la Actinometría Química,<sup>89,90</sup> donde el flujo fotónico incidente es determinado por la reducción fotoquímica de una solución de ferrioxalato<sup>91,92</sup>

Los productos se detectaron en un cromatógrafo de gases (GC), HP6890, con columna HP-PLOTQ 19095P-Q04; Divinil Benceno-Poliestireno, Detector TCD

El equipo empleado en el desarrollo de los experimentos fue el Catatest de oxidación mostrado en la figura 6.

---

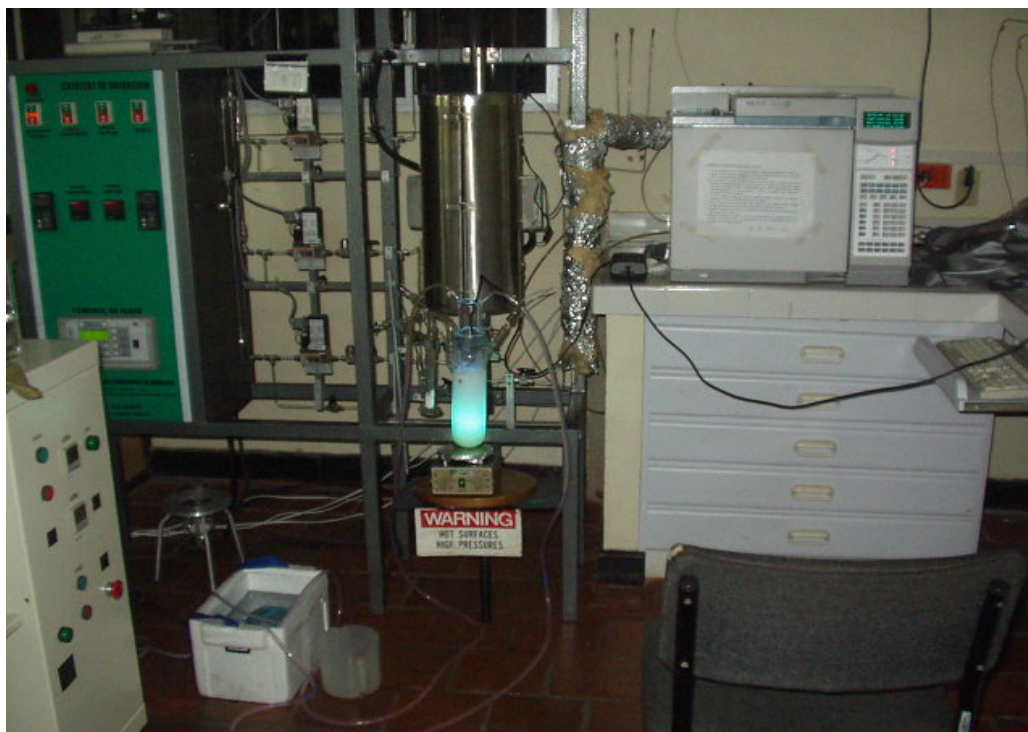
<sup>89</sup> Calabrese, G.; Christian-Maillet, M. *Anal. Chem.* 1992, 64, 120

<sup>90</sup> Nussbaum, M.; Nekimken, H.; Nieman, T. *Anal. Chem.* 1987, 59, 211

<sup>91</sup> Calvert, J.; Pitts, N. *Photochemistry*, Wiley, New York, **1966**, p. 780

<sup>92</sup> Hatchard, G.; Parker, C. *Proc. R. Soc. London, A* **1956**, 235, 518

**Figura 6.** Catatest, equipo para la oxidación de metano



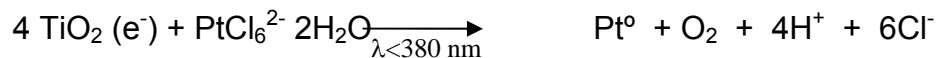
## 2.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

**2.2.1 Fotodeposición de platino en la superficie del óxido de titanio (IV).** La platinización de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se realizó por el método de fotodeposición<sup>93</sup>, en el reactor que es mostrado en la figura 5. se llevo a cabo irradiando con luz UV (lámpara de 5.5 W,  $\lambda < 256\text{nm}$  ) una suspensión acuosa de  $\text{TiO}_2$  (0.25 g/0.5L) durante 1 hora, en presencia de metanol (1M, donador de electrones) y hexacloroplatinato de potasio ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) ( $1 \times 10^{-4}$  M) (reacción 15). Esta suspensión antes de ser irradiada se dejó en agitación y en oscuridad durante 30 minutos para homogenizar la suspensión. Después de la irradiación, el catalizador fue sometido a ultrasonido durante 15 minutos, luego se filtró y lavó con agua destilada. El secado se hizo a temperatura ambiente en oscuridad.

$h\nu$

(15)

<sup>93</sup> Bae, E.; Choi, W. *Environm, Sci. Technol.* **2003**, 37, 147.



Para las siguientes tres fotodeposiciones se utilizó el mismo procedimiento, pero variando la concentración de las soluciones hexacloroplatinato de potasio ( $1.992 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), ( $5.268 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y ( $2.757 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) respectivamente y de esta forma obtener un sólido con cuatro proporciones de Pt diferentes para la fotooxidación del metano.

### 2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL $\text{TiO}_2/\text{Pt}$

El análisis de los catalizadores se llevo a cabo mediante la técnica de absorción atómica para determinar la cantidad de metal (Pt) fotodepositado sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ , en un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin-Elmer).

#### Análisis por Difracción de Rayos-X

Los catalizadores fueron caracterizados por la técnica de Rayos-X con el objeto de conocer las fases cristalinas presentes. Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Voltaje		40(kV)
Corriente		20(mA)
Rendijas (Slits)	DS	1.0°
	RS	0.3mm
	SS	1.0°
Muestreo		0.02° 2theta
Rango de Medición		2-70° 2theta
Radiación		CuK $\alpha$ 1
Monocromador		Grafito
Identificación de fases		
Tipo de barrido		continuo
Velocidad de Barrido		1.2 °/min

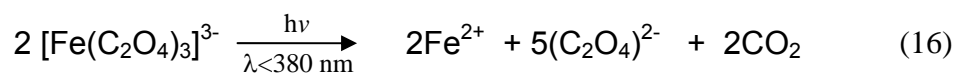
La identificación cualitativa de fases presentes en la muestra, se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction data (ICDD).

## 2.4 IMPLEMENTACIÓN Y MONTAJE DEL FOTORREACTOR

El fotorreactor usado tiene una lámpara de inmersión (figura 5). En el ajuste de las condiciones de operación se incluyeron los siguientes estudios:

- Se evaluó la intensidad incidente ( $I_0$ ) de la lámpara UV.
- Se evaluó la cantidad óptima del catalizador.
- Variación del porcentaje de Pt depositados en el  $\text{TiO}_2$ .
- Variación del pH con luz UV ( $\lambda < 256 \text{ nm}$ )

**2.4.1 Caracterización de la fuente de luz.** El objetivo es establecer la radiación incidente. Para determinar  $I_0$  se empleó la Actinometría Química. Este método requiere de una solución, la cual presenta un cambio en su rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) de acuerdo con la  $\lambda$  del fotón incidente. La sal de ferrioxalato de potasio,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , es un actinómetro químico que ofrece la ventaja de ser empleado en la región UV/vis del espectro ( $\lambda$  entre 200 y 546 nm). El flujo fotónico incidente es determinado por la reducción fotoquímica del ferrioxalato  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , según la reacción 16 empleando el procedimiento recomendado por Calvert y Pitts<sup>91</sup> y Hatchard y Parker<sup>92</sup>. (Ver apéndice 1)



La velocidad de generación de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  se determinó espectrofotométricamente a 510 nm después de formar un complejo coloreado con 1, 10-fenantrolina

**2.4.2 Evaluación de la cantidad óptima de catalizador.** Se realizó variando la cantidad de catalizador entre 0.25 y 1.0 g con el fin de evitar el efecto sombra por exceso de la masa del catalizador, la cual no sufre los efectos de la radiación. Adicionalmente se varió el contenido de los depósitos de platino sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>.

**2.4.3 Concentración inicial del sustrato.** La concentración inicial de metano se 5 y 10 ml/min de acuerdo con algunos experimentos reportados en la literatura<sup>5-7</sup>, los parámetros del cromatógrafo se adoptaron de tal modo que el factor de respuesta cromatográfico permitiera realizar una cuantificación confiable.

**2.4.4 Ajustes al control de oxidación.** Para la calibración del controlador de flujo, fue necesario determinar el valor del parámetro “ Full scale value” adecuado para cada gas. Esto se hizo fijando un flujo en el controlador y cambiando el valor del parámetro hasta que el valor dado por el controlador coincidiera con el medido manualmente con un medidor de flujo de burbuja HP 1:10:100. Estas calibraciones se encuentran reportadas en el anexo B.

### 3. FOTOOXIDACION CATALÍTICA DEL METANO (FOCM)

Una vez establecidas las condiciones de reacción se procedió a la realización de las pruebas de fotooxidación del metano en medio acuoso, en el fotorreactor , usando como fuente de irradiación luz UV (lámpara de 5.5 W,  $\lambda < 256\text{nm}$ ) introducida dentro de un cilíndrico Pyrex rodeado por una chaqueta de agua circulante para mantener la temperatura en  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$  y un baño exterior de aceite para aumentar la temperatura de reacción hasta  $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ ;

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.

**4.1.1 Síntesis y Caracterización del TiO<sub>2</sub>/Pt.** El óxido de titanio dopado con platino se sintetizó por el método de fotodeposición planteado por Bae et al.<sup>93</sup> El análisis elemental realizado por absorción atómica permitió determinar la cantidad de Pt presente en los catalizadores 1, 2, 3 y 4., como se muestra en la tabla 3. (ver apéndice 2)

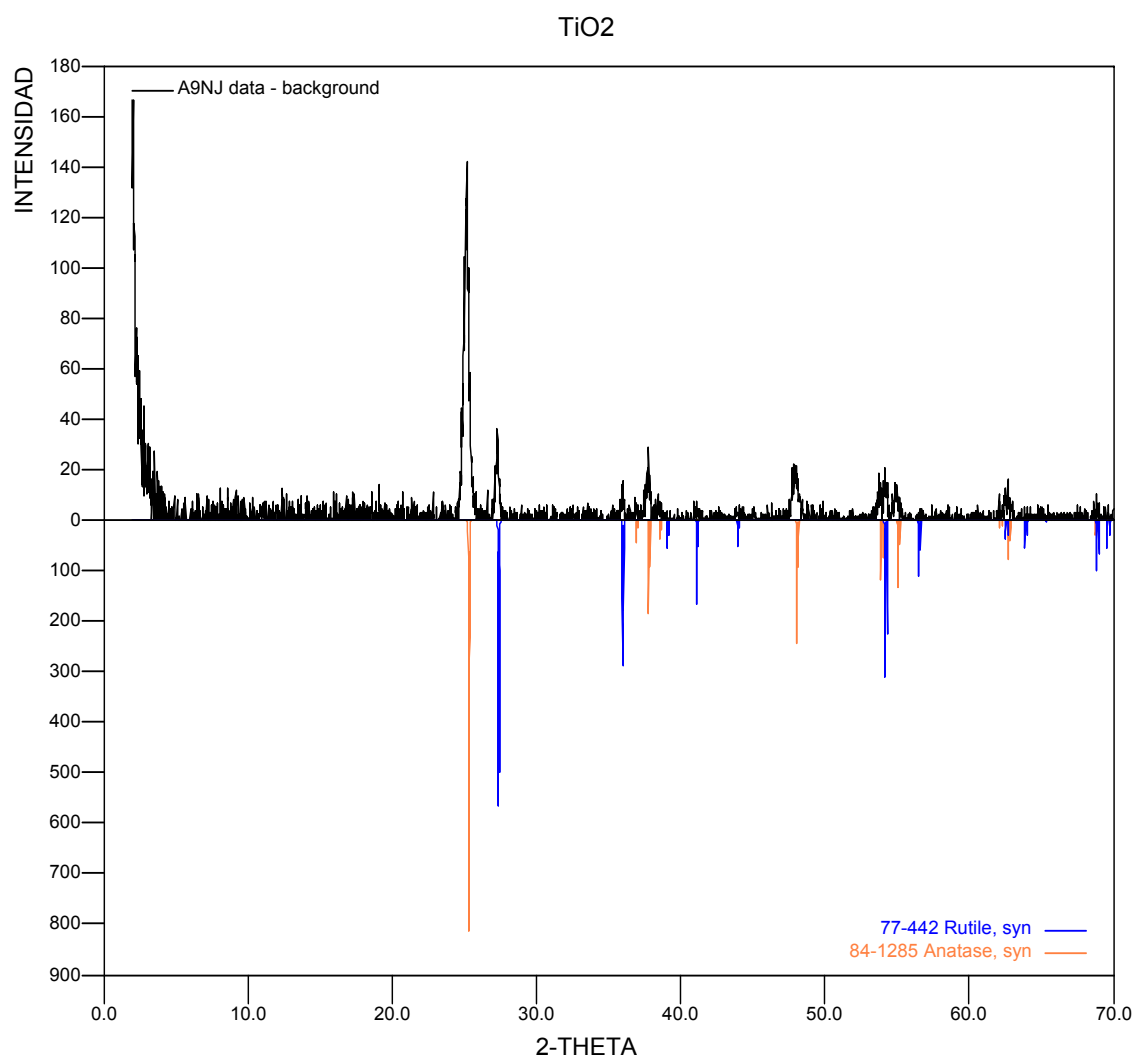
**Tabla 3.** Catalizadores preparados con diferente cantidad de la sal K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Catalizador	% p/p Experim.
1	0.3
2	0.4
3	0.6
4	1.6

Mediante la difracción de rayos X se analizaron las fases cristalinas presentes en el catalizador TiO<sub>2</sub>/Pt 1.6% p/p, antes y después de la fotodeposición de Pt. En cada uno de los difractogramas mostrados en las figuras 7 y 8 se aprecian las reflexiones del perfil observado para cada muestra de catalizador en la parte positiva del eje de las abscisas y en oposición a ésta las reflexiones del perfil de difracción de las fases presentes, reportadas en la base de datos PDF-2.

La Figura 7 muestra el difractograma obtenido para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo), en el que se observan picos bien definidos que corresponden a la anatasa y el rutilo. No se detectó ninguna otra fase cristalina.

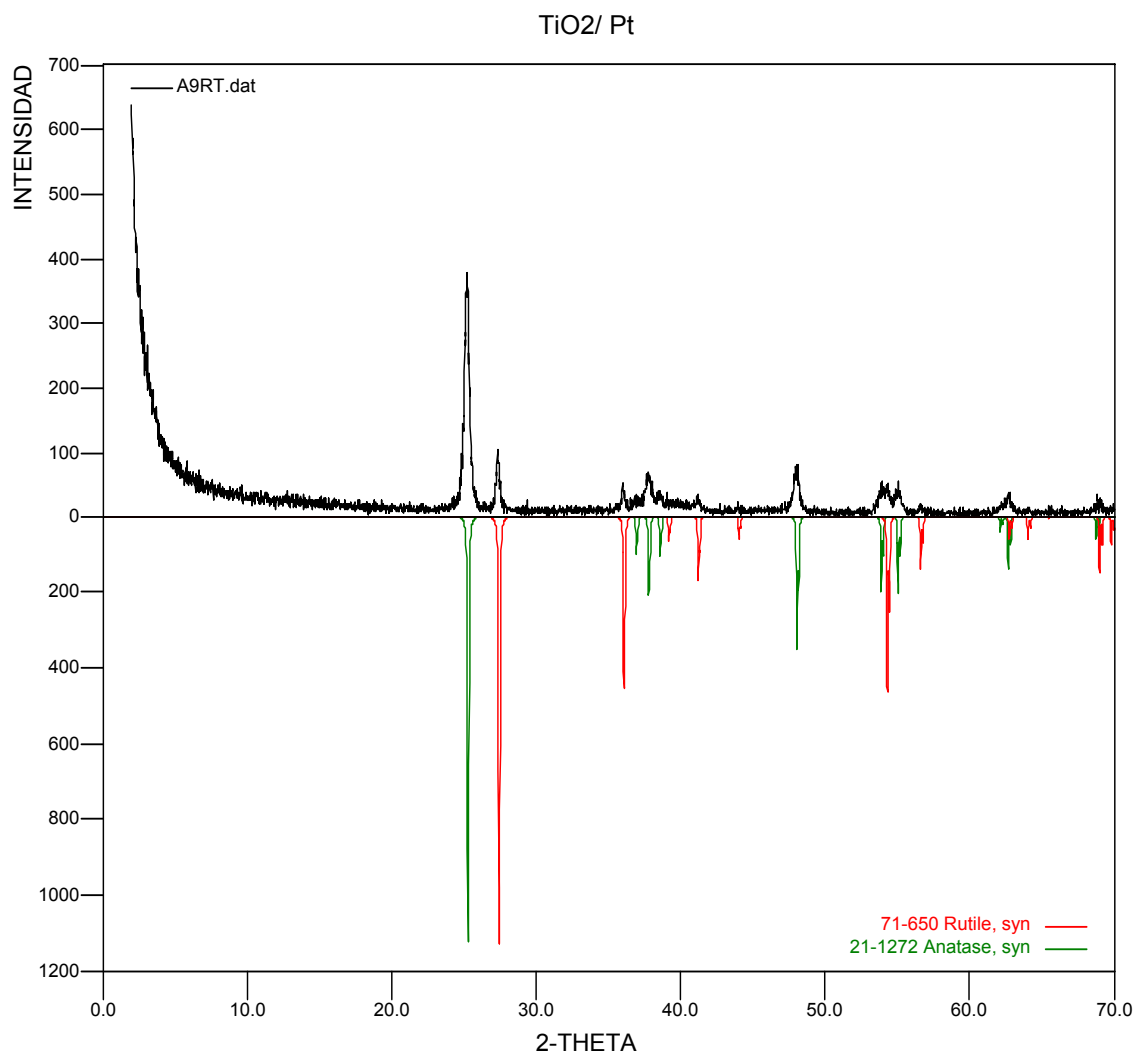
**Figura 7.** Difractograma del TiO<sub>2</sub> (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo).



FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
TiO <sub>2</sub>	77-442	Rutilo
TiO <sub>2</sub>	84-1285	Anatasa

La figura 8 corresponde al difractograma del catalizador TiO<sub>2</sub>/Pt preparado por el método de fotodeposición<sup>93</sup>. En ella se puede ver que el sólido obtenido está compuesto principalmente por una mezcla de anatasa (picos verdes) y rutilo (picos rojos), la presencia de platino no afectó las fases cristalinas presentes.

**Figura 8.** Difractograma del TiO<sub>2</sub>/Pt obtenido por fotodeposición.



FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
TiO <sub>2</sub>	71-650	Rutilo
TiO <sub>2</sub>	21-1272	Anatasa

#### 4.2 FOTO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO (FOCM)

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de los catalizadores en la oxidación fotocatalítica del metano. Las condiciones cromatográficas del

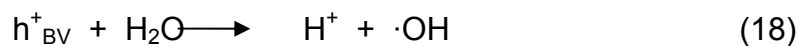
método empleado, los tiempos de retención e identificación de los productos obtenidos se presentan en el apéndice 3. El análisis de los resultados está basado principalmente en la comparación de las tendencias hacia la formación de productos y su variación por efectos de la radiación y la cantidad de platino fotodepositada.

**4.2.1 Variación del pH con luz UV ( $\lambda < 256$  nm).** El pH, es el término que indica la concentración de iones hidrógeno en una disolución. Se trata de una medida de la acidez de la disolución y se define como el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno,  $H^+$ .

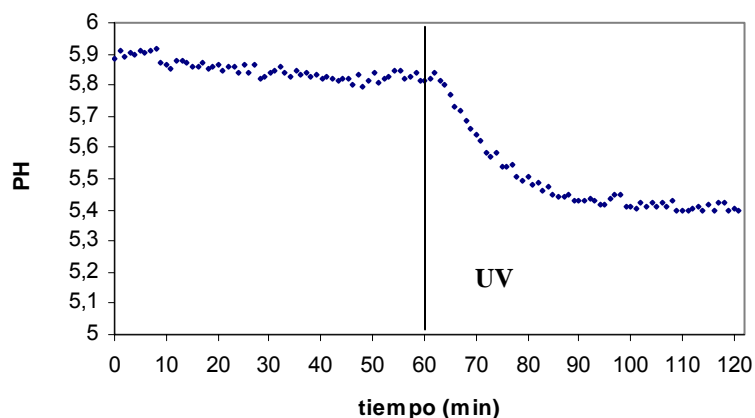
$$(17) \quad \text{pH} = -\log [H^+]$$

El agua presenta un pH de 7, cuando fue agregado el  $TiO_2$  se observó una disminución del pH hasta 5.8, el cual se mantiene constante en condiciones normales. Una de las maneras sencillas de comprobar la formación de fotohuecos generados por la radiación UV en las soluciones de  $TiO_2$  fue observar la variación del pH con respecto al tiempo (ver figura 2).

De acuerdo con la ecuación (18) planteada por Noceti et al<sup>5-7</sup>. el fotohuevo generado por la excitación del  $TiO_2$  reacciona con el agua para formar la especie  $H^+$ , una mayor concentración de  $H^+$  será reflejada en la disminución del pH (ecuación 17)



la gráfica 2 muestra una disminución del pH cuando es prendida la lámpara de UV, este proceso de formación de  $H^+$  indica que a su vez hay formación de especies que favorecen la oxidación del metano como los radicales  $\cdot OH$ .



**Gráfica 2.** Disminución del pH por aumento en la concentración de  $H^+$  por efecto de la luz UV, Condiciones experimentales: 200 mL;  $TiO_2 = 0.2$  g .Temperatura =  $20 \pm 2$  °C; Tiempo reacción = 120 min.

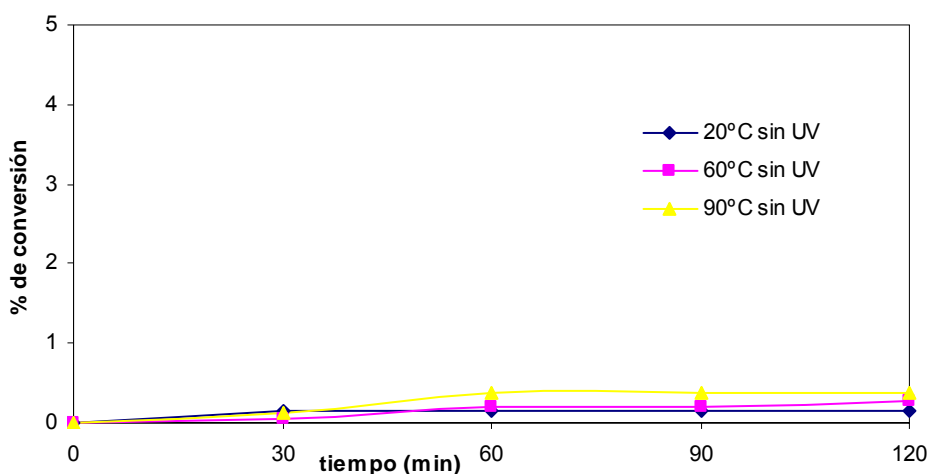
**4.2.2 fotooxidación del metano con  $TiO_2$ .** Inicialmente la fotooxidación del metano se estudió variando la concentración de las suspensiones de  $TiO_2$  entre 0,25 y 1.0 g, para determinar la carga de catalizador más favorable durante los experimentos de irradiación. Estos resultados son importantes debido a que la absorción de la luz por parte del fotocatalizador, puede ser afectada por la dispersión de la radiación ocasionada por la superficie refractiva del  $TiO_2$ . En otras palabras, cuando la luz incidente ( $I_0$ ) proveniente de una lámpara coaxial, atraviesa una suspensión de  $TiO_2$  ésta puede ser:

- i) transmitida ( $I_t$ )
- ii) absorbida por el catalizador fotoactivo a  $\lambda \leq 380$  nm y llevar a cabo la transformación ( $I_a$ )
- iii) dispersada por las partículas de  $TiO_2$  ( $I_d$ ).<sup>94</sup>

La cuantificación de  $I_0$  determinada por Actinometría Química, utilizando la sal de ferrioxalato de potasio, fue  $2.42 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$  en el rango de longitud de onda de 256 nm, valor que se mantuvo constante en todos los experimentos fotocatalíticos.

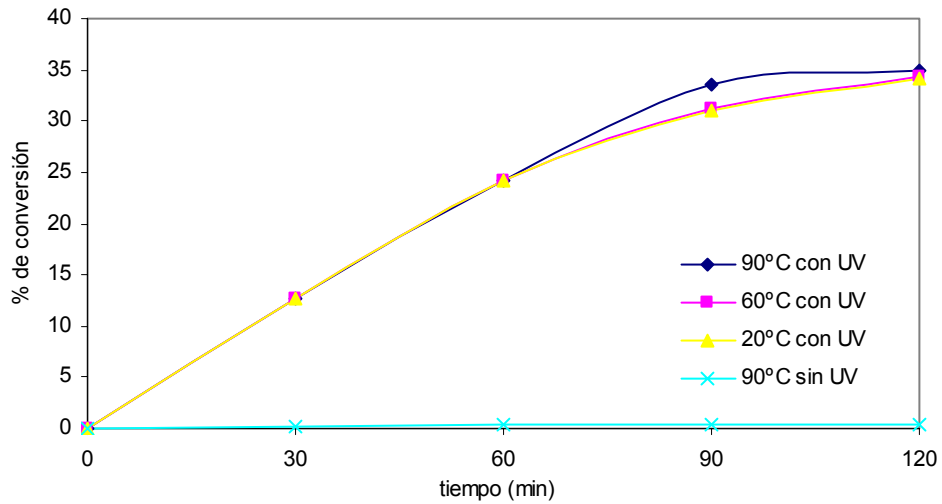
<sup>94</sup> Cornu, C.; Colussi, A.; Hoffmann, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1351.

El  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa no mostró actividad fotocatalítica en la oscuridad (gráfica 3). Puesto que no se observó una disminución considerable en la concentración del metano. Una de las razones es que la energía mínima para excitar al semiconductor es  $3.2 \text{ eV}$  ( $\lambda \leq 380 \text{ nm}$ ). Esta gráfica exhibe el efecto significativo de la luz en la fotooxidación del metano debido a que el  $\text{TiO}_2$  no presenta actividad por la variación de la temperatura indicando que la fotooxidación del sustrato no estuvo afectada por la temperatura. En contraste, la velocidad de fotooxidación se incrementó notablemente en los sistemas con luz UV (gráfica 4).

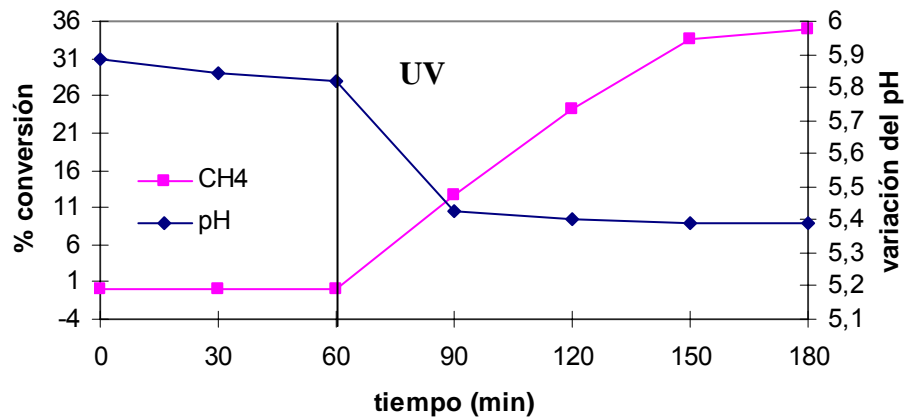


**Gráfica 3.** % de conversión de metano vs tiempo, en oscuridad a diferentes temperaturas, Condiciones experimentales: flujo de metano 20 ml/min ; 500 ml de agua,  $\text{TiO}_2$  0.5 g ; Tiempo reacción = 120 min

En la gráfica 4 se muestra un mayor consumo de metano cuando es aplicada una fuente de radiación UV ( $\lambda < 256\text{nm}$ ), los resultados obtenidos señalan una marcada influencia de la radiación en la fotooxidación del metano, que se manifiesta con la aparición de productos derivados del carbono. Cuando el  $\text{TiO}_2$  fue irradiado con luz UV ( $\lambda < 256\text{nm}$ ) en medio acuoso, se observó que es posible generar especies capaces de fotooxidar el metano en distintos productos. La conversión del sustrato fue de 35% a 90°C; de 34.3% a 60°C y del 34% a 20°C.



**Gráfica 4.** % de conversión de metano por efecto de la luz UV a diferentes temperaturas, Condiciones experimentales: flujo de metano 20 ml/min ; 500 ml de agua,  $\text{TiO}_2$  0.5 g ; Tiempo reacción = 120 min

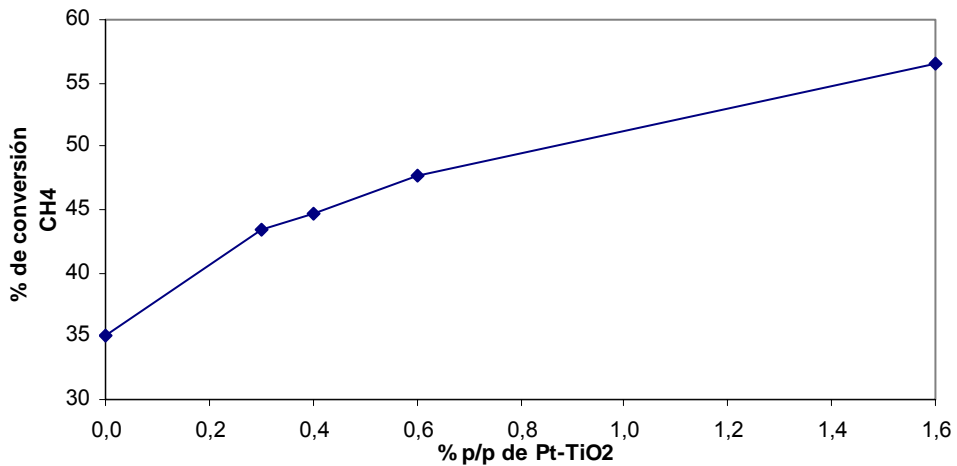


**Gráfica 5.** % de conversión de metano y disminución del pH por efecto de la luz UV, Condiciones experimentales: flujo de metano 20ml/min ; 500 ml.,  $\text{TiO}_2$  0.5g ; Tiempo reacción = 180 min

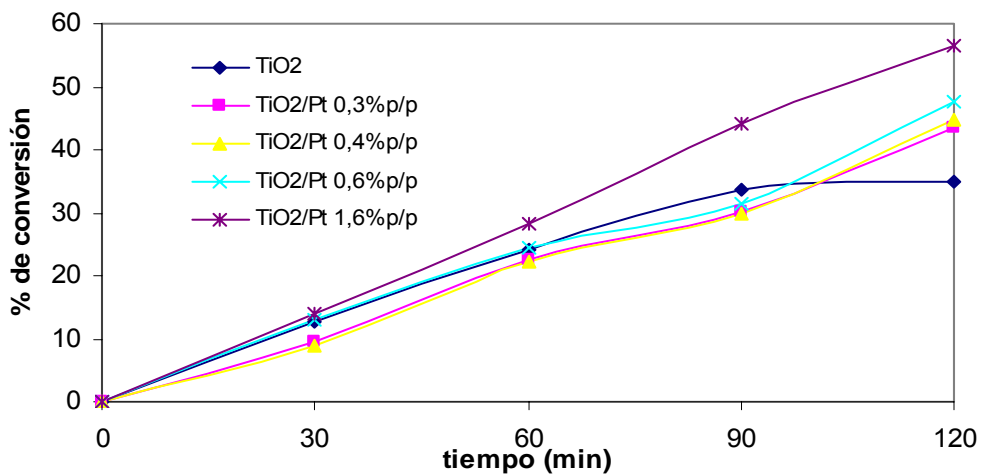
Con base en la gráfica 5 se puede comprobar la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  cuando es irradiado, esto nos demuestra que a medida que el pH disminuye la actividad fotocatalítica del catalizador aumenta en cierta proporción debido a la formación de fotohuecos y radicales hidroxilo.

### 4.2.3 Efecto de la fotodeposición del platino sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>.

Para probar si efectivamente es posible mejorar la actividad foto-oxidativa del TiO<sub>2</sub> dopado con Pt, por medio de la excitación del TiO<sub>2</sub> bajo irradiación con  $\lambda < 256$  nm, se realizó la fotooxidación del metano en medio acuoso empleando distintos sistemas de TiO<sub>2</sub>/Pt. El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo observando la disminución de la concentración inicial del metano en un reactor herméticamente sellado, por cromatografía de gases (Apéndice 3).



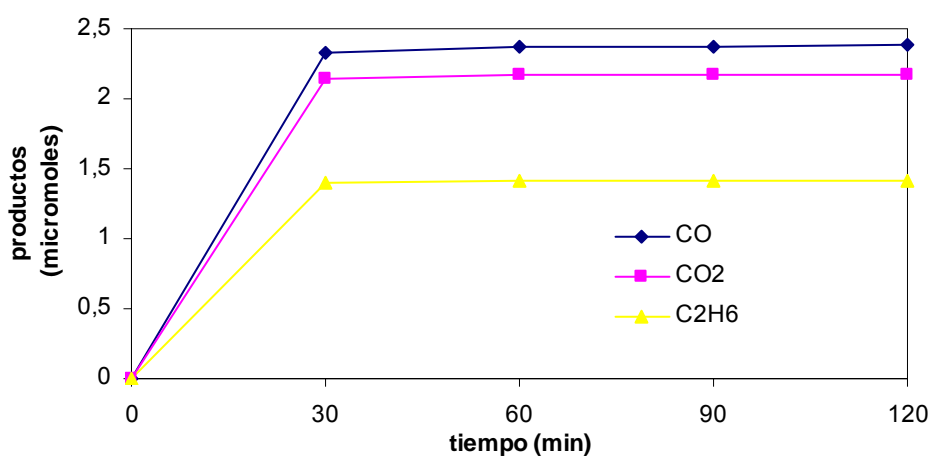
**Gráfica 6a.** Efecto del %p/p de platino en el % de conversión del metano inducida por luz UV( $\lambda < 256$  nm) . Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador = 0,5 g; Temperatura =  $90 \pm 2$  °C; Tiempo de reacción = 120 min.



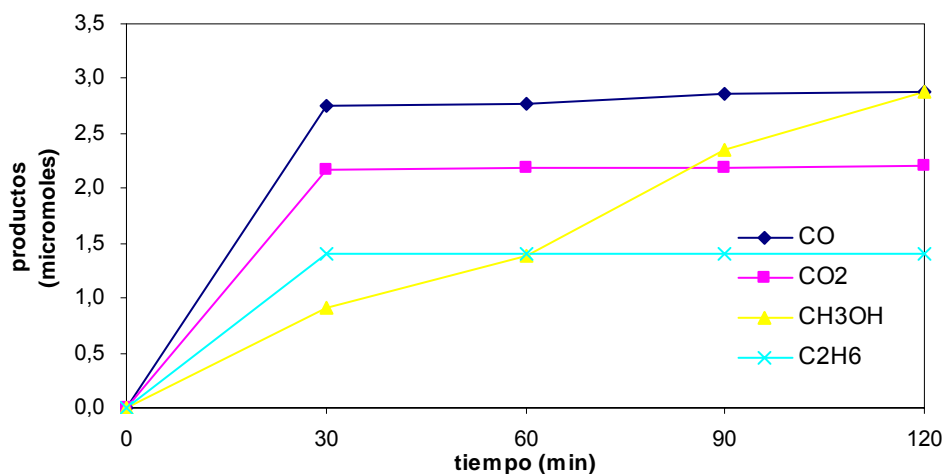
**Gráfica 6b.** Efecto de la platinización del  $\text{TiO}_2$  en la fotooxidación del metano en función del tiempo, inducida por luz UV ( $\lambda < 256 \text{ nm}$ ) . Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador = 0,5 g; Temperatura =  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Las gráficas 6a y 6b muestran la disminución de la concentración del metano en función del tiempo variando el fotocatalizador en la suspensión. Bajo irradiación con luz UV, la velocidad de fotooxidación del sustrato se incrementó con el  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  [1.6% p/p], obteniendo una conversión del sustrato del 56.6%, mejorando la fotooxidación del metano.

De esta manera se puede concluir que el  $\text{TiO}_2$  dopado con platino aumenta su actividad fotooxidativa respecto al  $\text{TiO}_2$ . En este proceso de fotooxidación del metano con  $\text{TiO}_2$  modificado es probable que exista un aumento en la fotogeneración de especies oxidativas, debido a que hay un ligero aumento en la concentración de los productos obtenidos y a la aparición del producto deseado. Las figuras 7a y 7b muestran los productos obtenidos para el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  [1.6% p/p] a  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

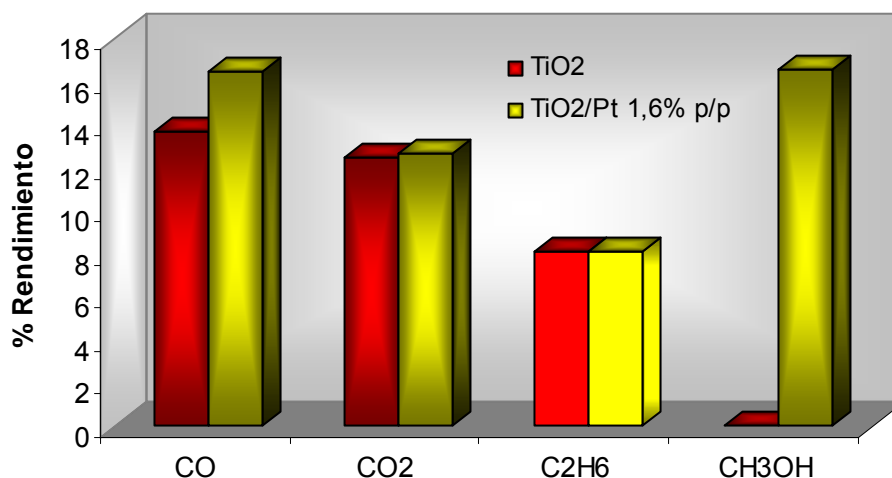


**Gráfica 7a.** Productos obtenidos en la fotooxidación del metano con  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo, inducida por luz UV ( $\lambda < 256 \text{ nm}$ ) . Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador  $\text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g}$ ; Temperatura =  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Tiempo de reacción = 120 min.



**Gráfica 7b.** Productos obtenidos en la fotooxidación del metano con  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  [1.6% p/p] en función del tiempo inducida por luz UV ( $\lambda < 256 \text{ nm}$ ). Condiciones experimentales: 500 ml de agua; carga de catalizador = 0,5 g; Temperatura =  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Tiempo de reacción = 120 min.

En la gráfica 8 se compara la actividad fotooxidativa de los sistemas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  [1.6% p/p], mostrando mejores resultados en la fotooxidación del metano el catalizador  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ [1.6% p/p], por el aumento en la conversión de metano en  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y también por la presencia de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

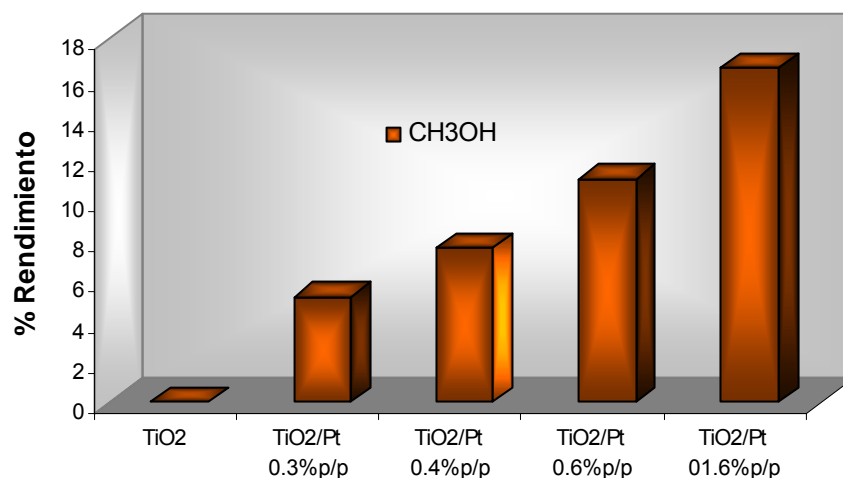


**Gráfica 8.** Comparación en rendimiento de los productos obtenidos en la fotooxidación de metano con TiO<sub>2</sub>/Pt [1.6% p/p] con conversión de 56.6% de y TiO<sub>2</sub> con conversión de 30% de CH<sub>4</sub> después de 120 min de reacción.

**Tabla 4.** Selectividades de productos y rendimientos del metanol en la reacción FOCM

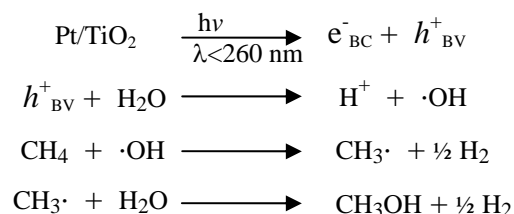
% selectividad con TiO <sub>2</sub> /Pt a 90°C					Rendimiento
% de Pt	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH (%)
0	39	35	23	-	-
0,3	36	28	18	12	5,2
0,4	35	28	18	17	7,6
0,6	33	26	17	23	11
1,6	29	22	14	29	17

**4.2.4 Efecto de la cantidad de platino anclado sobre el TiO<sub>2</sub> en la producción de metanol.** Los resultados para las diferentes cargas de platino fotodepositadas sobre el TiO<sub>2</sub> muestran una tendencia similar, es decir, se obtuvo un incremento de la velocidad de fotooxidación del sustrato, logrando un rendimiento del 17% en la formación de metanol para el TiO<sub>2</sub>/Pt [1.6% p/p] (tabla 4).



**Gráfica 9.** Efecto de la variación de la cantidad de Pt en el rendimiento en la producción de metanol. Condiciones experimentales: metano 20 ml/min, 500 ml de agua; carga de catalizador = 0.5 g;  $\lambda > 256$  nm; Temperatura =  $90 \pm 2$  °C; Tiempo de reacción = 120 min.

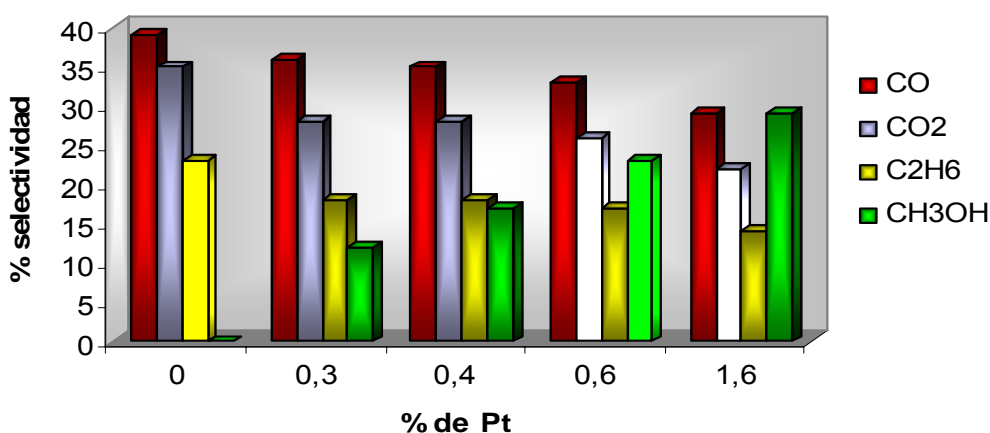
La gráfica 9 permite proponer que en la reacción el platino actúa como una trampa de electrones prolongando el tiempo de vida en la banda de conducción del semiconductor y el platino a su vez favorece la selectividad mejorando el rendimiento. El esquema 6 representa los posibles pasos para la producción de metanol.



**Esquema 5.** Formación de metanol, utilizando Pt como sensibilizador para la evitar la recombinación del par  $e^-/h^+$

El incremento en la fotooxidación del metano para la producción de metanol en los sistemas  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  como sugirieron Bae y Choi<sup>93</sup> se debe, principalmente, a la

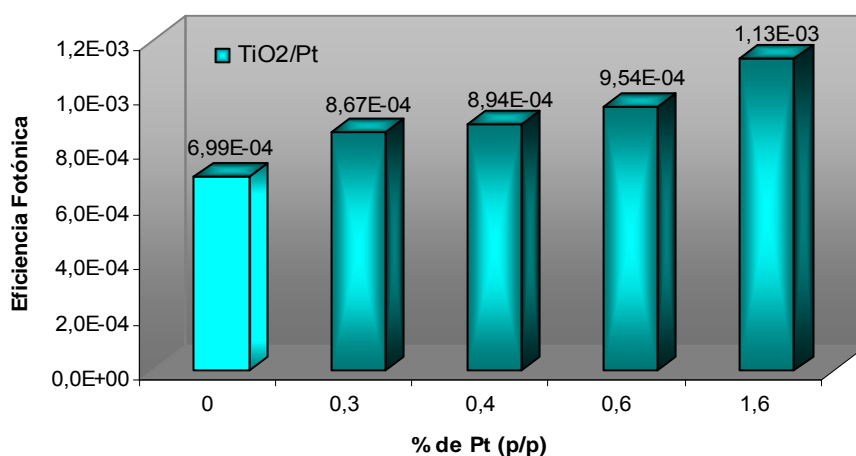
efectividad del Pt para atrapar los electrones y aumentar su tiempo de residencia en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (en la fase de platino). De esta forma, se lleva a cabo la interacción del agua con los huecos fotogenerados y se aumenta la probabilidad de la formación de especies con alta actividad oxidativa como es el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Además, se disminuye la probabilidad de que se realicen otros fenómenos que influyen en las reacciones de fotooxidación, como es, la recombinación del electrón con el estado fundamental del  $\text{TiO}_2$  (figura 4).



**Gráfica 10** Efecto de la variación de la cantidad de Pt en el % de selectividad en los distintos productos de la reacción de FOCM. Condiciones experimentales: metano 20 ml/min, 500 ml de agua; carga de catalizador = 0.5 g;  $\lambda > 256$  nm; Temperatura =  $90 \pm 2$  °C; Tiempo de reacción = 120 min

El efecto de la fotodeposición del platino sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  también se ve reflejado en la selectividad de los productos obtenidos (gráfica 9). De la tabla 4 se puede establecer que la selectividad hacia el metanol está alrededor del 29% para el  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  [1.6% p/p] y luego decrece significativamente con la disminución del porcentaje de platino en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , aumentando la selectividad hacia otros compuestos de carbono como el CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y también el CO<sub>2</sub> que es el producto de la oxidación completa del metano. Se realizó un análisis con el espectrofotómetro UV-vis para observar si había la posibilidad de pérdida de metanol por condensación en el sistema, (ver apéndice 5).

Los rendimientos y selectividades para la producción de metanol mostrados en la tabla 4 son relativamente bajos, en comparación con otros procesos de oxidación<sup>21</sup>, la ventaja de este proceso de fotooxidación son las condiciones de operación, ya que se manejan temperaturas en un rango de 20-90°C y presión atmosférica. Estos resultados comparados con los planteados por Noceti et al.<sup>5-7</sup> muestran que tiene una mayor capacidad fotooxidativa el TiO<sub>2</sub>/Pt que el WO<sub>3</sub>/La, utilizado bajo las mismas condiciones de reacción.



**Gráfica 11.** Efecto de la platinización del TiO<sub>2</sub> en la eficiencia fotónica en la reacción de FOCM. Condiciones experimentales: metano 20 ml/min, 500 ml agua; carga de catalizador = 0.5 g;  $\lambda > 256$  nm; Temperatura =  $90 \pm 2$  °C; Tiempo de reacción = 120 min

En la gráfica 11 se compara la eficiencia fotónica de los sistemas TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Pt, en donde se observa que la eficiencia fotónica aumentó desde  $6.99 \times 10^{-4}$  a  $1.13 \times 10^{-3}$  por efecto de la cantidad de platino fotodepositado, la platinización de la superficie afectó la tendencia de la actividad mostrada por el TiO<sub>2</sub>, ya que en todos los experimentos presentó mejores resultados.

## 5. CONCLUSIONES

- El  $\text{TiO}_2$  presenta actividad en la fotooxidación del metano cuando es irradiado por una fuente de luz UV ( $\lambda < 256\text{nm}$ ) generando, en menor proporción respecto al  $\text{TiO}_2$  platinizado especies oxidativas. Esto debido a la recombinación entre el hueco fotogenerado y el electrón libre en la banda de conducción del semiconductor.
- El aumento significativo en la actividad fotocatalítica mostrada por los sistemas  $\text{TiO}_2$  platinizados, está de acuerdo con a lo reportado en la literatura donde explican que el aumento en la oxidación de sustratos orgánicos es debido al aumento del tiempo de residencia de los electrones en la banda de conducción del semiconductor.
- La presencia de metanol en los productos de la fotooxidación del metano con  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ , es un resultado de la formación predominante de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que es la especie oxidante que reacciona con el metano y es una clara evidencia de la selectividad que ejerce el platino en estos sistemas.

## 6. RECOMENDACIONES

- Mejorar la técnica de deposición del Pt en la superficie del TiO<sub>2</sub> para obtener mayores % de Pt depositado y analizar su dispersión.
- Con el fin de tener un mejor soporte para proponer el mecanismo de la fotooxidación del metano a metanol, es necesario cuantificar el hidrógeno presumiblemente obtenido.
- Debido al aumento en la eficiencia fotónica que demostraron los catalizadores TiO<sub>2</sub> platinizados, sería interesante estudiar el comportamiento de otros metales nobles (por ejemplo Rh, Pd) en los procesos de fotooxidación con UV

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Morrison, R. y Boyd, R. Química Orgánica.5 ed. México, **1998**. p.41.
- 2 Baowei, W.; Genhui, X., Journal of Natural Gas Chemistry, **2003**, 12:33, 178
- 3 Weckhuysen, B.; Rosynek, M.; Lunsford, J., Catalysis Letters, **1998**, 52, 31
- 4 Savinov, S.; Lee, H.; Song, H.; Byung-Ki Na., Corean J. Chem. Eng.,**2004**, 21,601
- 5 Noceti, R.; Taylor, C.; D'este, J., Catal. Today, **1997**, 33, 199
- 6 Noceti, R.; Taylor, C.; D'este, J., Catal. Today, **2000**, 55, 259
- 7 Noceti, R.; Taylor, C.; D'este, J., Catal. Today, **2003**, 84, 9
- 8 Fox, M.; Dulay, M., Chem. Rev., **1993**, 93, 341
- 9 Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A., Chem. Rev., **1993**, 93, 671
- 10 Yamamoto, S.; Alcauskas, J.; Crozier, T., J. Chem. Eng Data, **1976**, 21, 78
- 11 Claussen, W.; Polglase, M., J. Am. Chem. Soc., **1952**, 74, 4817
- 11 Ukai, T.; Kodama, D.; Miyazaki, J.; Kato, M., J. Chem. Eng. Data, **2002**, 47, 1320
- 12 Darwish, N.; Gasem, K.; Robinson, R., J. Chem. Eng. Data, **1998**, 43, 238
- 13 Sebastián, H.; Lin, H.; Chao, K., Ind. Eng. Chem. Fundam., **1981**, 20, 346
- 14 Rettich, T.; Handa, Y.; Battino, R.; Wliheim, E., J. Phys. Chem.,**1981**, 85, 3230
- 15 Jou, F.; Carroll, J.; Mather, A.; Otto, F., J. Chem. Eng. Data, **1998**, 43, 781
- 16 Tang, S.; Lin, J.; Tan , K., catalysis letters, **1998**, 51, 169
- 18 Drago, R.; Jurezyk, K.; Kob, N.; Bhattacharyya, A.; Masin, J., Catalysis Letter, **1998**, 51, 177

- 19 Claridge, J.; York, A.; Brungs, A.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J., *Journal of Catalysis*, **1998**, 180, 85
- 20 Herman, R.; Sun, Q.; Shi, S.; Klier, K.; Bhasin, M., *Catalysis Today*, **1997**, 37, 1
- 21 Yarlagadda, P.; Morton, L.; Hunter, N.; Gesser, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 252
- 22 Gesser, H.; Hunter, N.; *Chemical Reviews*, **1985**, 85, 235
- 23 Feng, W.; Knopf, F.; Dooley, K., *Energy and Fuel*, **1994**, 8, 815
- 24 Walsh, D.; Martenak, D.; Han, S.; Palermo, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 1259
- 25 Rytz, D.; Baiker, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2287
- 26 Sekine, Y.; Fujimoto, K., *Energy and Fuel*, **1996**, 10, 1278
- 27 Yoshizawa, K.; Shiota, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12317
- 28 Metz, R.; Aguirre, F.; Husband, J.; Thompson, C.; Stringer, K., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 4071
- 29 Schröder, D.; Fiedler, A.; Hrusák, J.; Schwarz, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1215
- 30 Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Kagawa, Y.; Yamabe, T., *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, 104, 2552
- 31 Ogura, K.; Migita, C.; Fujita, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 1387
- 32 McNesby, J.; Tanaka, I.; Okabe, H., *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 605
- 33 Gonzalez-Martin, A.; Murphy, O., *United States Patent*, **2000**.
- 34 Moshfegh, A.; Dashti, M., *Surface Review and Letters*, **2004**, 11, 33
- 35 Philippopoulos, C.; Oreopoulou, A., *Proceeding of the 8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology*. **2003**. A , 674
- 36 Salaces, M.; Serrano, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 5455
- 37 Kamat, P. V., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 267

- 38 Jacoby, W.; Blake, D.; Fennell, J.; Boulter, J.; Vargo, LeAnn.; George, M.; Dolberg, S., *Journal Air and Waste Manage. Assoc.*, **1996**, 46, 891
- 39 Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 37, 1
- 40 Hagfeldt, M.; Grätzel, M, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- 41 Rossetti, R.; Beck, S.; Brus, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 980
- 42 Sclafani, A.; Palmisano, L.; Davi, E. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, 56, 113
- 43 Gravelle, S. ; Langham, B.; Geisbrecht, B. *J. Chem. Ed.* **2003**, 8, 911
- 44 Xu, Y.; Chen, Z. *Chem. Letters*, **2003**, 32, 592.
- 45 Linsebigler, A. Lu, G. Yates, J. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735
- 46 Calvo, M.; Candal, R.; Bilmes, S. *Environm. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4132
- 47 Benedix, R.; Dehn, F.; Quaas, J.; Orgass, M. *LACER N° 5*, **2000**, 157
- 48 Hirakawa, T.; Nosaka, Y. *Langmuir*. **2002**, 18, 3247
- 49 Bickley, R.; Stone, F. *J. Catal.*, **1973**, 31, 398
- 50 Dibble, L.; Raupp, G. *Catal Letters*, **1990**, 4, 345
- 51 Alberici, R.; Jardim, W. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, 14 (1-2), 55
- 52 Perkins, C.; Henderson, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3856
- 53 Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4862
- 54 Li, X.; Chen, C.; Zhao, J. *Langmuir*. **2001**, 17, 4118
- 55 Cabrera, M.; Negro, A.; Alfano, O.; Cassano, A. *Journal of catalysis*. **1997**, 172, 374
- 56 Liao, L-F.; Wu, W.; Chen, C.; Lin, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7678
- 57 Zhang, Y.; Xiong, G.; Yao, N.; Yang, W.; Fu, X. *Catal. Today*, **2001**, 68, 89
- 58 El-Morsi, T.; Budakowski, W.; Abd-El-Aziz, A.; Friesen, K. *Environm. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1018.

- 59 Muggli, D.; Ding, L. Appl. Catal. B: Environ. **2001**, 32, 181
- 60 Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. Ind. Eng. Chem. Res. **1998**, 37, 309
- 61 Li, X.; Cubbage, J.; Tetzlaff, T. Jenks, W. J. Org. Chem. **1999**, 64, 8509
- 62 Ogura, K.; Migita, C.; Fujita, M. Ind. Eng. Chem. Res. **1988**, 27, 1387
- 63 Bahnemann, D.; Hilgendorff, M.; Memming, R., J. Phys. Chem. B., **1997**, 101, 4265
- 64 Micic, O.; Zhang, Y.; Cromack, K.; Trifunac, A.; Thurnauer, C., J. Phys. Chem., **1993**, 97, 13284
- 65 Bickley, R.; Stone, F., J. Catal. **1973**, 31, 389
- 66 Riegel, G.; Bolton, J., J. Phys. Chem., **1995**, 99, 4215
- 67 Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; Pelizetti, E.; Minero, C.; Fox, M., Langmuir, **1989**, 5, 25
- 68 Bahnemann, D.; Mönig, J.; Chapman, R. J. Phys. Chem. **1987**, 91, 3782
- 69 Driessen, M.; Grassian, V., J. Phys. Chem. B **1998**, 102, 1418
- 70 Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 11439
- 71 Chen, J.; Ollis, D.; Rulkens, W.; Bruning, H., Water res., **1999**, 33 ,661
- 72 Leland, J.; Bard, A., J. Phys. Chem. **1987**, 91, 5083
- 73 Mahapatro, A.; Ghosh, S., Appl. Phys. Lett., **2002**, 80, 4840
- 74 Miller, A.; Gaffney, K.; Liu, S.; Szymanski, P.; Garrett-Roe, S.; Wong, C.; Harris, C., J. Phys. Chem. A., **2002**, 106, 7636
- 75 Gan, S.; Liang, Y.; Baer, D.; Sievers, M.; Herman, G.; Peden, C. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 2412
- 76 Linsebigler, A.; Rusu, C.; Yates, J. J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 5284
- 77 Park, H.; Choi, W. J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 3885
- 78 Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 7258
- 79 Rascó, J., Kecskés, T., Kiss, J. Journal of Catalysis, **2004**, 224, 261

- 80 Hufschmidt, D.; Bahnemann, D.; Testa, J.; Emilio, C.; Litter, M., Journal of Photochemistry and Photobiology A., **2002**, 148, 223
- 81 Wei, J.; Iglesia, E., J. Phys. Chem.B., **2004**, 108, 4094
- 82 Keller, V.; Bernhardt, P.; Garin, F., Journal of Catalysis, **2003**, 215, 129
- 83 Islam, A.; Sugihara, H.; Hara, K.; Singh, L.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Takahashi, Y.; Murata, S.; Arakawa, H., Inorg. Chem., **2001**, 40, 5371
- 84 Zhao, W.; Chen, C.; Li, X.; Zhao, J., J. Phys. Chem .B., **2002**, 106, 5022
- 85 Lopez, N.; Norskov, J.; Janssens, T.; Carlsson, A.; Puig-Molina, A.; Clausen, B.; Grunwaldt, J., Journal of Catalysis, **2001**, 40, 5343
- 86 Lees, A.; Kleverlaan, C.; Bignozzi, C.; Vos, J., Inorg. Chem., **2001**, 40, 5343
- 87 Jan Jacobs., J. Phys. Chem., **1986**, 90, 6507
- 88 Di Paola, A.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Uosaki, K.; Ikeda, S.; Ohtani. B., J. Phys. Chem..B., **2002**, 106, 5022
- 89 Calabrese, G.; Christian-Maillet, M. Anal. Chem. 1992, 64, 120
- 90 Nussbaum, M.; Nekimken, H.; Nieman, T. Anal. Chem. 1987, 59, 211
- 91 Calvert, J.; Pitts, N. Photochemistry, Willey, New York, **1966**, p. 780
- 92 Hatchard, G.; Parker, C. Proc. R. Soc. London, A **1956**, 235, 518
- 93 Bae, E.; Choi, W. Environ. Sci. Technol. **2003**, 37, 147
- 94 Cornu, C.; Colussi, A.; Hoffmann, M. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 1351.
- 95 Salinaro, A.; Emeline, V.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N. Pure Appl. Chem. **1999**, 71, 321

## ANEXOS

### ANEXO A. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO “CATATEST DE OXIDACIÓN”

El equipo consta esencialmente de las siguientes partes:

**Tabla A.** Resumen de las principales partes del catatest de oxidación

Equipo	Servicio	Referencia
Controladores de flujo másico (FC1, FC2, FC3)	Controlar flujo de alimentación	5850 Brooks Instrument Model 00154
Horno Horizontal	Evaporar reactivos líquidos o precalentar la alimentación al reactor	Resistencia eléctrica embebida en cilindro de bronce. Aislante térmico de cerámica, recubrimiento de lámina de acero. L= 30cm; d.i.= 2.0cm
Controladores de temperatura	Programar rampas de calentamiento	982 Marca Watlow
Indicadores de temperatura	Señalar temperaturas	515 Marca Watlow, adecuados para termocuplas tipo k, de cromel –Alumel, permiten hasta 1200
Sistema de detección	Análisis de los productos de reacción	Cromatógrafo HP6890, con columna HP-PLOTQ 19095P-Q04; Divinal Benceno-Poliestireno, Detector TCD
Tubing, Codos Uniones	Sistema de transporte de fluidos	Swagellock, acero inoxidable, d.i.= 0.32cm; espesor pared = 0.028cm

**ANEXO B. DETERMINACIÓN DE LOS VALORES “FULL SCALE VALUE”  
PARA LOS GASES CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, He.**

**Tabla B. 1** Determinación del valor “full scale value” para el He.

<b>He (flujo fijado=20ml/min, volumen 9ml)</b>		
<b>full scale value</b>	<b>tiempo (seg)</b>	<b>flujo medido</b>
90	26,75	20,19
90	25,8	20,93
90	26,51	20,37
<b>promedio</b>	<b>26,35</b>	<b>20,49</b>

**Tabla B. 2** Determinación del valor “full scale value” para el CH<sub>4</sub>.

<b>CH<sub>4</sub> (flujo fijado=20ml/min, volumen 9ml)</b>		
<b>full scale value</b>	<b>Tiempo (seg)</b>	<b>flujo medido</b>
115	26.39	20.46
115	25.50	21.18
115	27.12	19.91
<b>promedio</b>	<b>26.33</b>	<b>20.52</b>

**Tabla B. 3** Determinación del valor “full scale value” para el CO.

<b>CO (flujo fijado=20ml/min, volumen 9ml)</b>		
<b>Full scale value</b>	<b>tiempo (seg)</b>	<b>flujo medido</b>
56	25.37	21,28
56	25.78	20,95
56	26,41	20,45
<b>promedio</b>	<b>25,85</b>	<b>20,89</b>
57	26,79	20,15
57	27,27	19,8
57	26,87	20,1
<b>promedio</b>	<b>26,98</b>	<b>20,02</b>

**Tabla B. 4** Determinación del valor “full scale value” para el CO<sub>2</sub>.

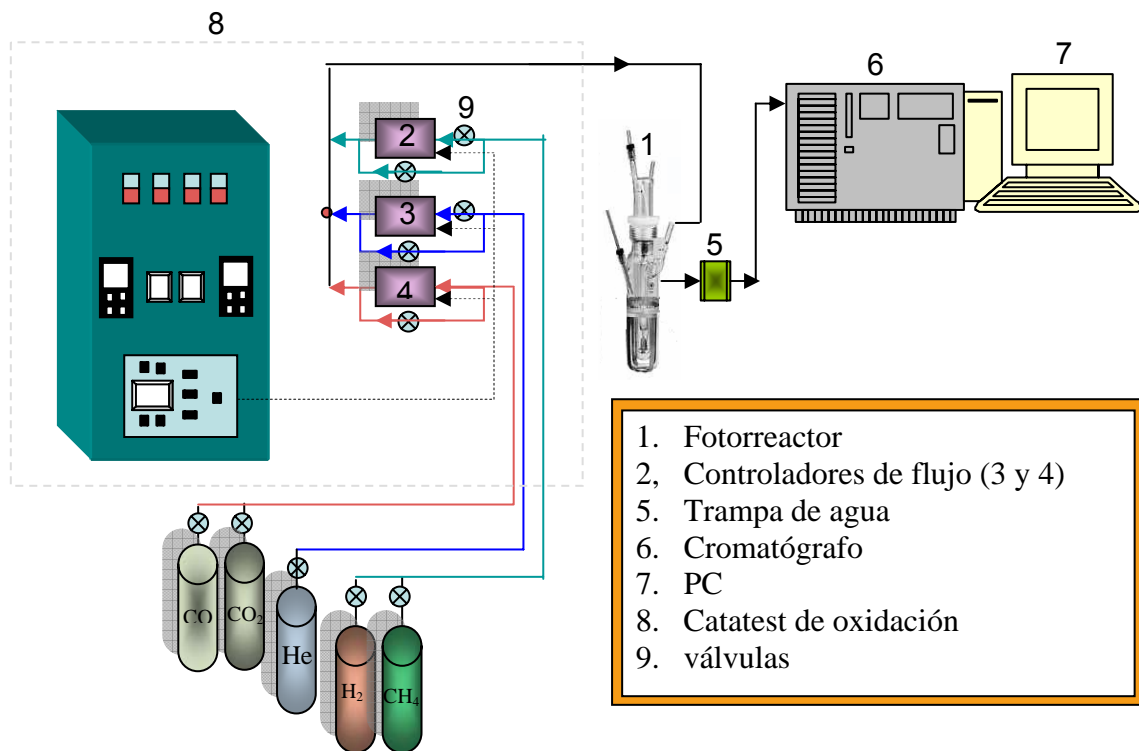
<b>CO<sub>2</sub> (flujo fijado=20ml/min, volumen 9ml)</b>		
<b>full scale value</b>	<b>tiempo (seg)</b>	<b>flujo medido</b>
42.5	26.88	20.09
42.5	27.70	19.50
42.5	27.16	19.88
<b>promedio</b>	<b>27.24</b>	<b>19.82</b>
43	26.75	20,19
43	26.81	20.14
43	26.82	20,13
<b>promedio</b>	<b>26.79</b>	<b>20.15</b>

Según lo anterior los valores de “full scale value” para cada gas se fijaron como:

**Tabla B. 5** Resumen de los valores “full scale value” para los medidores de flujo empleados

<b>Calibración Medidores de flujo</b>		
Canal	Gas	full scale value
Superior	Metano	115
Medio	Helio	90
Inferior	Dióxido de carbono	43
	Monóxido de carbono	57

## ANEXO C. ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL CATATEST DE OXIDACIÓN EN LA FOTOOXIDACIÓN DEL METANO



## ANEXO D. ECUACIONES PRINCIPALES PARA EL ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

**1ª. Conversión de metano (CH<sub>4</sub> %)** = (Número de moles CH<sub>4</sub> convertidas/  
Número de  
moles CH<sub>4</sub> de entrada) x 100

**2ª. Selectividad del compuesto i (%)** = (Número de moles CH<sub>4</sub> transformadas  
en i /  
Número de moles CH<sub>4</sub> convertidas) x 100

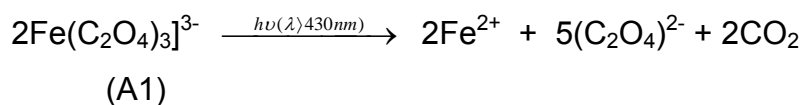
**3ª. Rendimiento del compuesto i (%)** = (Número de moles CH<sub>4</sub> transformadas  
en i /  
Número de moles CH<sub>4</sub> de entrada) x 100

**4ª. Rendimiento del compuesto i (%)** = (conversión x selectividad) / 100

## APÉNDICE

### APÉNDICE 1

El flujo fotónico incidente,  $I_0$ , se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la conversión del ion ferrioxalato en Fe(II), como lo sugieren Calvert y Pitts<sup>116</sup>:



La velocidad de generación de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Ms}^{-1}$ ) se determinó espectrofotométricamente a 510 nm después de formar un complejo coloreado con 1,10-fenantrolina. La velocidad de aparición de  $\text{Fe}^{2+}$  es el producto de la luz incidente ( $I_0$ ), el rendimiento cuántico ( $\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$ ), y la fracción de luz absorbida por el compuesto ( $f_{\text{Fe}^{3+}}$ ):

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = I_0 \phi_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{A2})$$

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (\text{A3})$$

donde  $I$  es la intensidad de luz después de atravesar la muestra. Según ley de Beer-Lambert:

$$\alpha = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \xi b [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{A4})$$

Donde  $\alpha$  es absorbancia,  $\xi$  es la absortividad molar y  $b$  es la longitud del paso de luz. De las ecuaciones (A3) y (A4):

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = 1 - 10^{-\xi b [\text{Fe}^{3+}]} \quad (\text{A5})$$

y reemplazando en (A2):

$$I_o = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \left( \frac{1}{\phi_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \left( \frac{1}{1 - 10^{-\epsilon b [\text{Fe}^{3+}]}} \right) \quad (\text{A6})$$

Si trabajamos con  $[\text{Fe}^{3+}]$  y paso de luz suficientemente alta, se puede hacer la cinética de esta reacción aproximadamente de orden cero. Así, la ecuación A6 se reemplaza por una constante de velocidad de orden cero y por consiguiente el flujo de luz incidente equivale a:

$$I_o = \frac{k_o}{\phi_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (\text{A7})$$

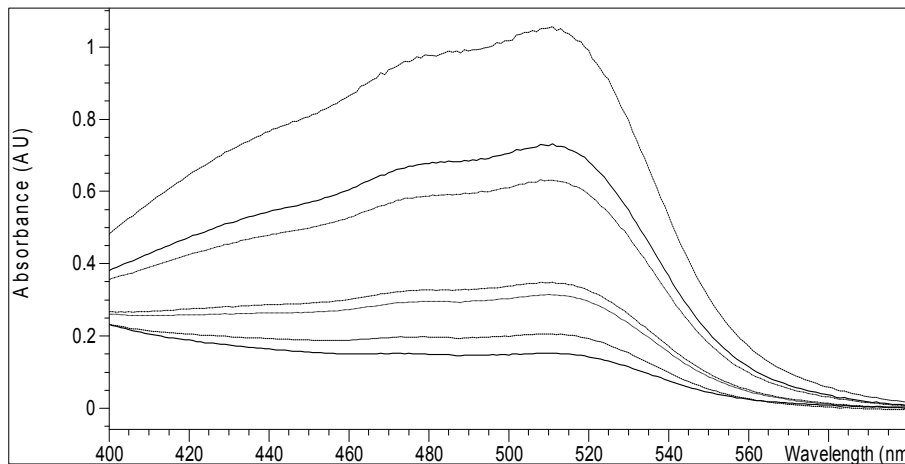
**Tabla 1A.** Valores de rendimiento cuántico de la formación de  $\text{Fe}^{2+}$  sugeridos por Calvert y Pitts<sup>116</sup>

LONGITUD DE ONDA (nm)	Concentración (M)	Eficiencia Cuántica (en el formato Einstein absorbible)
254	0,006	1,25
254	0,006	1,22
297	0,006	1,24
313	0,006	1,24
334	0,006	1,23
358	0,006	1,25
365	0,006	1,21
392	0,006	1,13
405	0,006	1,14
416	0,006	1,12
436	0,15	1,01
468	0,15	0,93
480	0,15	0,94
509	0,15	0,86
546	0,15	0,15
577	0,15	0,013

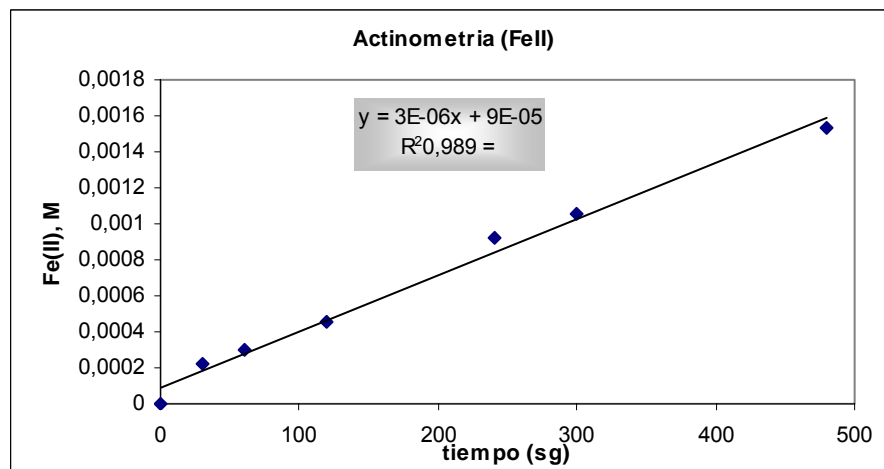
**Determinación de  $[\text{Fe}^{2+}]$ .** El flujo fotónico incidente se determinó inmediatamente después de la fotólisis de una solución de 200 ml ferrioxalato de potasio 0.006 M  $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ . A determinados intervalos de tiempo, alícuotas de 100  $\mu\text{L}$  se analizaron por absorción UV/vis a 510 nm 1 h después de agregar 2 ml de una solución 0.1% de 1,10-fenantrolina. La velocidad de producción de Fe(II) se

determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La figura A muestra la curva de calibración utilizada para la determinación de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , utilizando soluciones estándar de  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Gráfica 1A.** Espectro UV/vis de  $\text{Fe}^{2+}$  a diferentes concentraciones;  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ .



**Gráfica 2A.** Curva de calibración de  $\text{Fe}^{2+}$ .



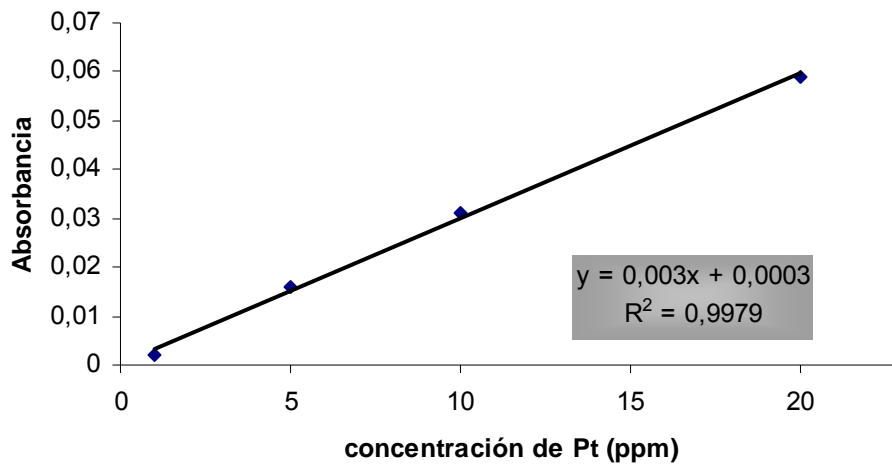
## APÉNDICE 2

### Resultados obtenidos en Absorción Atómica del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>/Pt

**Tabla 2A.** Patrones de platino para la curva de calibración

Concentración de Pt (ppm)	Absorbancia
1	0,002
5	0,016
10	0,031
20	0,059

**Grafica 2A.** Curva de calibración de Pt

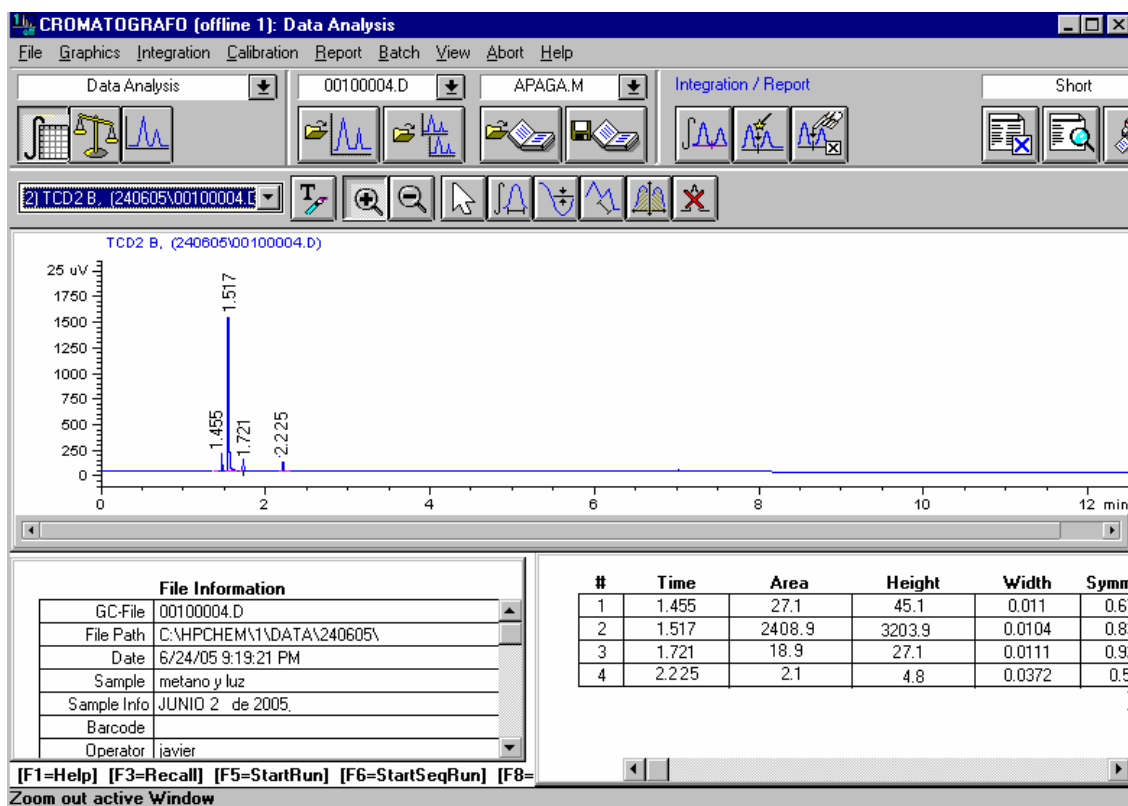


**Tabla 2B.** Resultados obtenidos en Absorción Atómica del Pt fotodepositado en la superficie del TiO<sub>2</sub>

Catalizador #	Absorbancia
1	0.010
2	0,008
3	0,007
4	0,010

## APÉNDICE 3

Las siguientes cromatogramas presentan los picos representativos para los compuestos de interés en las reacciones de fotooxidación del metano. Estos productos son analizados en un Cromatógrafo HP6890, con columna HP-PLOTQ 19095P-Q04; Divinil Benceno-Poliestireno, con detector TCD (Detector de Conductividad Termica).

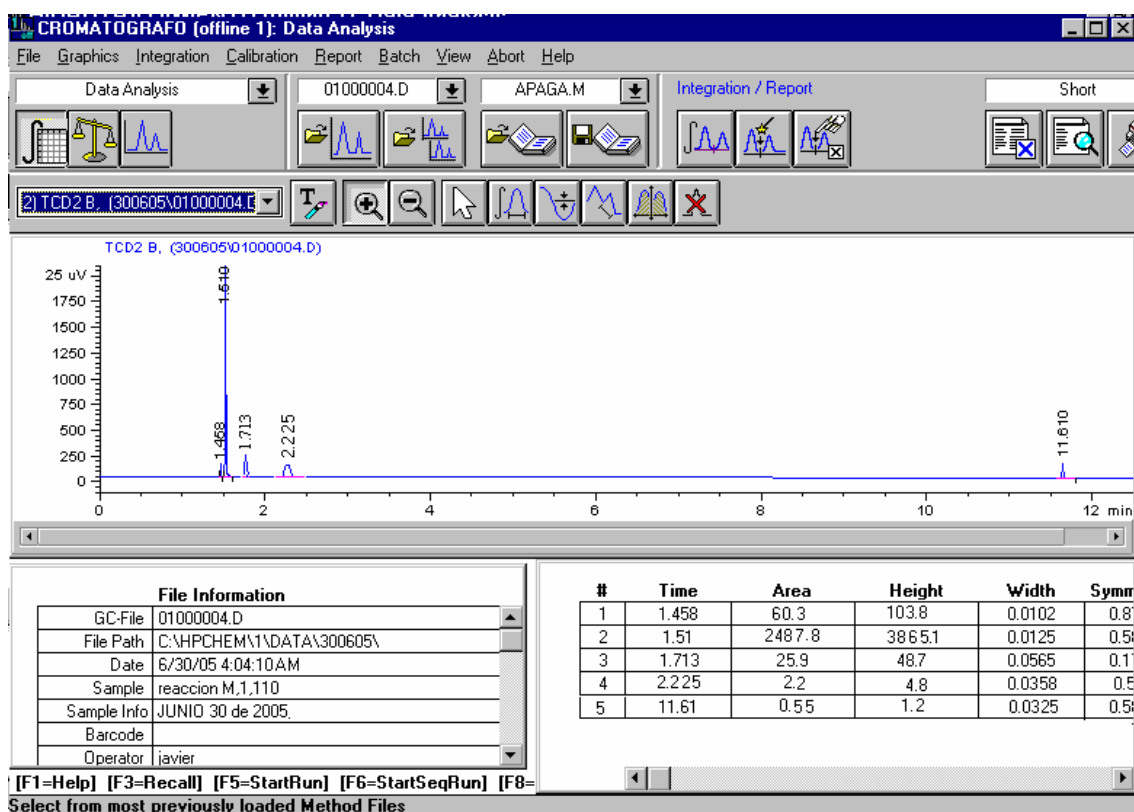


**Figura 3A.** Productos obtenidos en la fotooxidación del metano con  $\text{TiO}_2$  después de 120 min de reacción. Condiciones experimentales: 500 ml; carga de catalizador =  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ ; Temperatura =  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La siguiente tabla presenta los tiempos de retención presentados por los reactivos y productos en el análisis cromatográfico.

**Tabla 3A.** Tiempos de retención presentados por los compuestos

Tiempo de retención	Nombre del pico
1,452	CO
1,505	CH4
1,714	CO2
2,226	C2H6
11,61	CH3OH



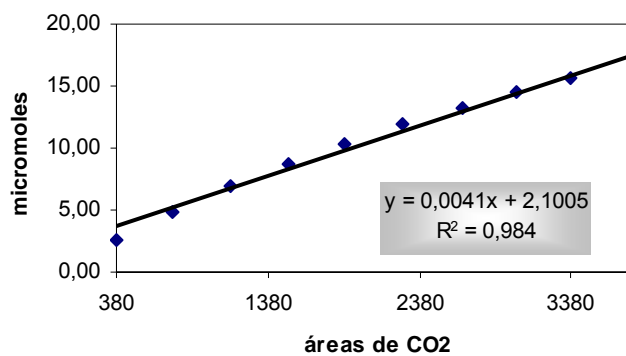
**Figura 3B.** Productos obtenidos en la fotooxidación del metano con  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  1.62% p/p después de 120 min de reacción. Condiciones experimentales: 500 ml; carga de catalizador =  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ ; Temperatura =  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## APÉNDICE 4

**Tabla 4A .** Valores obtenidos para la curva de calibración de CO<sub>2</sub>

área	□ moles	mL	flujo mL/min
3805,9	16,64	0,4	20
3368,9	15,60	0,375	18
3019,2	14,47	0,348	16
2659,9	13,23	0,318	14
2271,6	11,89	0,286	12
1886,1	10,40	0,25	10
1518,8	8,775	0,211	8
1131,1	6,946	0,167	6
754	4,908	0,118	4
380,5	2,620	0,063	2

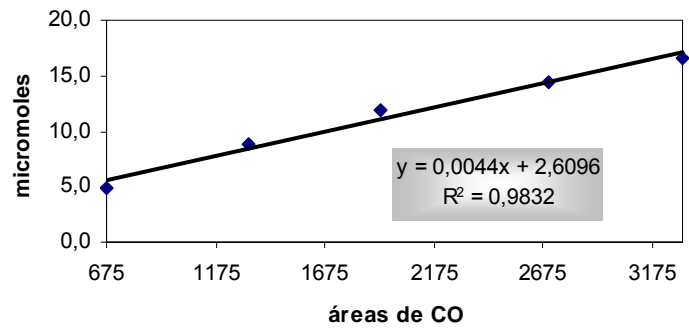
**Gráfica 4A.** Curva de calibración del CO<sub>2</sub>



**Tabla 4B.** Valores obtenidos para la curva de calibración de CO

área	□ moles	mL	flujo mL/min
3311,1	16,6	0,4	20
2697,9	14,4	0,348	16
1935,3	11,8	0,286	12
1328,7	8,74	0,211	8
676,5	4,89	0,118	4

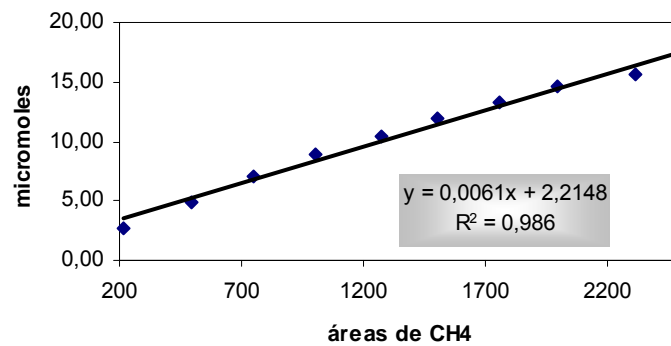
**Gráfica 4B.** Curva de calibración del CO



**Tabla 4C.** Valores obtenidos para la curva de calibración de CH<sub>4</sub>

área	μmoles	mL	flujo mL/min
2488,7	16,75	0,4	20
2307,8	15,71	0,375	18
1994,4	14,57	0,348	16
1752,2	13,32	0,318	14
1500,5	11,98	0,286	12
1272,2	10,47	0,25	10
999	8,837	0,211	8
749,3	6,994	0,167	6
495,4	4,942	0,118	4
216,9	2,638	0,063	2

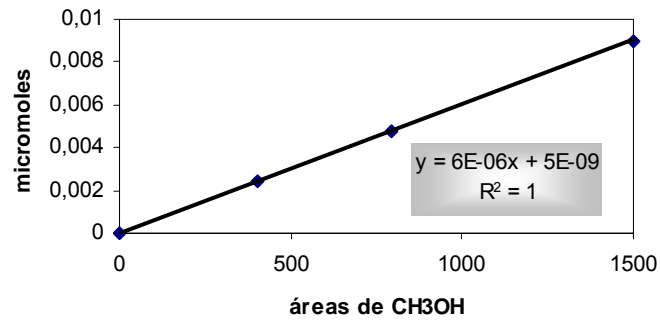
**Gráfica 4C.** Curva de calibración del CH<sub>4</sub>



**Tabla 4D.** Valores obtenidos para la curva de calibración de CH<sub>3</sub>OH

área	□ moles
402,7	0,0024
795,6	0,00481
1501,5	0,00901
0	0

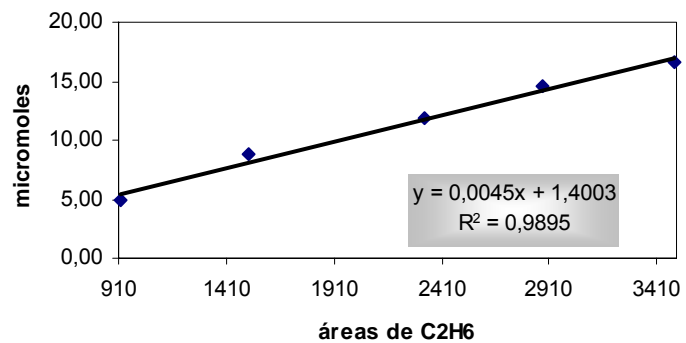
**Gráfica 4D.** Curva de calibración del CH<sub>3</sub>OH



**Tabla 4E.** Valores obtenidos para la curva de calibración de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

área	□ moles	mL	flujo mL/min
3495,2	16,67	0,4	20
2881,9	14,50	0,348	16
2331,5	11,92	0,286	12
1512,7	8,792	0,211	8
915,3	4,917	0,118	4

**Gráfica 4E.** Curva de calibración del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>



## APÉNDICE 5

En esta serie de experimentos, el reactor contenía 500mL de agua destilada y distinta carga de metanol (10mL y 20mL) con un agitador magnético, este sistema era calentado a  $90^{\circ}\text{C} \pm 2$  por un baño circulante externo de aceite, durante un periodo de 120min. Luego se tomaron muestras y se determinó que la concentración de metanol en el sistema era cero por medio de la curva de calibración realizada en el espectrofotómetro UV-vis en un rango de longitud de onda de 190-400nm (gráfica 5A), por lo tanto el metanol formado en las reacciones de fotooxidación de metano es evaporado en su totalidad del sistema.

**Tabla 5A.** Valores obtenidos para la curva de calibración de metanol-agua

Standard Name	Concentration	Abs<190nm>
1	0,5928	0,54162
2	0,3952	0,3018
3	0,1976	0,10946
4	9,88E-02	6,21E-02
5	0,988	0,73177

**Gráfica 5A.** Curva de calibración de metanol-agua para distintas concentraciones

