

Activació d'hidrocarburs i òxids de carboni mitjançant fotocatàlisi

Francesc Sastre i Calabuig



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUT DE
TECNOLOGIA
QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Director:
Hermenegildo García Gómez

Tesi Doctoral
2013

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUT UNIVERSITARI MIXT DE TECNOLOGIA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUT DE
TECNOLOGIA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Activació d'hidrocarburs i òxids de carboni mitjançant fotocatàlisi

Tesi Doctoral

Presentada per:

Francesc Sastre i Calabuig

Dirigida per:

Hermenegildo García Gómez

València, 2013

A Borja Pardo,
sempre estaràs amb nosaltres.

ag

agraïments

En primer lloc vull agrair al meu director de Tesi, Hermenegildo García, per donar-me l'oportunitat de fer-la amb ell, escoltar-me cada dia i per la seua comprensió i suport al llarg d'aquests anys. Al professor Avelino Corma i a tota la gent d'administració de l'ITQ.

Vull agrair a tota la gent de l'ITQ que ha fet possible que dia a dia poguera solucionar els problemes que anaven sorgint. A Ximo, per ajudar-me en l'anàlisi dels gassos i en tot allò que li he demanat, al professor Vicente Fornés, Jesús, Alejandro, José Gaona, Nacho, Paquito, Javier Zamarripa i a Javier Pérez. A Vicent, pels moments de xerradeta en la porteria i informar-me de tot el que passava al món.

Gràcies, també, a tots els meus companys de l'ITQ i del grup d'Herme, amb què hem estat compartint tot aquest temps: Pedro Atienzar, Marcos, Marco, Amparo Forneli, Esther, Mikel, Mireia, Belén, Stefan, Herme junior, Pablo Ramos, Xisco, Carmen Clemente, Victoria, Yanick, Cristina, Cristina "murciana", Elena i Juan. A Marica.

Com no, al grup d'esmorzar per compartir tants moments: Abdessamad el moret, Ana Primo, Maria i Pepo. Al grup dels dinars, que ja s'ha convertit en una molt bona costum, Guillermo, Paula, Judit, Nacho, Faber, Edurne, Alberto, Maike.

Als meus companys de màster, Olalla, Nacho, Andrés, Teresa i Diego, pels treballs fets, les hores de classe i les vesprades de tapes.

A La Rotovense Musical o, més ben dit, a la gent que la forma, per passar tantes nits d'assaigs, eixides a tocar, fer fotocòpies i tantes altres tasques; a pesar de que reneguem, ens ho passem d'allò més bé, especialment a a Arnau, Javi Bataller, Salva, Ramonet, Josep, Anna percu i Jose. A Carlos i Mari, per la seua amistat i el seu suport en tot moment. Ànims que prompte tindrem un local. Als amics de l'Olleria, especialment a Fèlix i Fani, Alicia i Patricia.

A Àngeles i a Paco, perquè ja em sent com un fill més d'ells.

Als companys de carrera; després d'una etapa que varem viure junts, continuem en contacte. Ells són: Aurora, Ferran, Claudia, M. José, Esther, Isabel, Saül, Julian i Raquel.

A Jordi Puig, per ensenyar-me tantes coses i ajudar-me sempre; continua així i no canvis mai, qued'ací no res ja ets alcalde.

Als meus amics de sempre per créixer junts i anar fent-nos persona a poc a poc: Jordi, Marilau, Amanda, Estefania, Marifermi, Marc, Rafa i Anna, Joan, Edu, Fortaña, Carla, Lluís Canet, Joana, Paco Xicotet, Rafa, Javieret,

Anna Igualde i Joan; a Estrella de Terol, i a Borja que sempre estarà al nostre cor. Com no, menció especial per a Jaume, perquè no mereix menys amb tot el que hem viscut.

Als amics que dia rere dia vaig incorporant a la meua vida, Cristian Jorques i Alex Sa Nostra.

A la meua família per donar-me el seu suport dia rere dia, i a tota la “retaila” de cosins i oncles Calabuig’s, als cosins de Bilbao. Especialment, als meus pares Paco i Marieli, per comprendre’m, recolzar-me i ser tan “renegons”. A la meua germana Elisa, com a bons germans ens barallem dia rere dia, i des de que se n’anà a l’illa la trobe molt a faltar.

A les meues àvies Elisa i Amparo, ja que sense elles no hagués menjat ni la meitat de bé a València, i als meus avis que a pesar que ja no són ací, em van ensenyar moltes coses.

ín

índex

C1. Introducció **17**

1.1. Reaccions fotoquímiques **19**

1.2. Regim UV llunyà **21**

1.3. Activació del metà **29**

1.4. Combustibles solars a partir del **37**
CO₂

1.5. Referències **43**

C2. Objectius **51**

C3. Transformació selectiva de metà a compostos oxigenats d'un carboni 57

3.1. Introducció 59

3.2. Resultats i discussió 63

3.2.1. Reaccions fotoquímiques implicades

3.2.2. Influència de la presència d'oxigen

3.2.3. Consum d'energia en la conversió de CH_4 per fotòlisi amb llum UV llunyana

3.2.4. Naturalesa del sòlid inorgànic

3.2.5. Cicle en dues etapes

3.2.6. Mecanisme de reacció

3.2.7. Consum d'energia

3.3. Conclusions 93

3.4. Referències 95

C4 Activació fotocatalítica de l'età sobre superfícies de sílice mitjançant llum ultraviolada en la zona profunda 99

4.1. Introducció	101
4.2. Resultats i discussió	105
4.3. Conclusions	119
4.4. Referències	121

C5. Activació del benzè per irradiació amb llum UV llunyana en superfícies de zeolites ZSM-5. 123

5.1. Introducció	125
5.2. Resultats i discussió	129
5.3. Conclusions	137
5.4. Referències	139

C6. Reducció fotocatalítica del CO₂ a metà per irradiació amb llum UV llunyana **141**

6.1. Introducció **143**

6.2. Resultats i discussió **147**

6.2.1 Reducció del CO₂ amb H₂ promoguda per fotòlisi a 185 nm

6.2.2 Reducció fotoquímica del CO₂ amb H₂O promoguda per llum de 185 nm

6.2.3 Influència en la presència d'un sòlid bàsic.

5.3. Conclusions **159**

5.4. Referències **161**

C7. Generació d'H₂ o CH₄ a partir de CO₂ per reducció en dues etapes

165

7.1. Introducció	167
7.2. Resultats i discussió	171
7.2.1 Irradiació directa en fase gas amb llum de longitud d'ona de 185nm del CO ₂ en absència de sòlids.	
7.2.2 Reacció fotocatalítica del CO amb compostos contenint H ₂	
7.3. Conclusions	195
7.4. Referències	197

C8. Experimental 199

8.1. Reactius utilitzats i síntesi de materials 201

8.1.1. Gasos

8.1.2. Materials

8.2. Tècniques experimentals de caracterització físico-química 207

8.3. Assaigs fotocatalítics 211

8.3.1. Sistema de reacció

8.3.2. Assaig fotocatalític

8.3.3. Càlculs i paràmetres descriptors de les reaccions

8.4. Referències 225

C9. Conclusions 227

C1

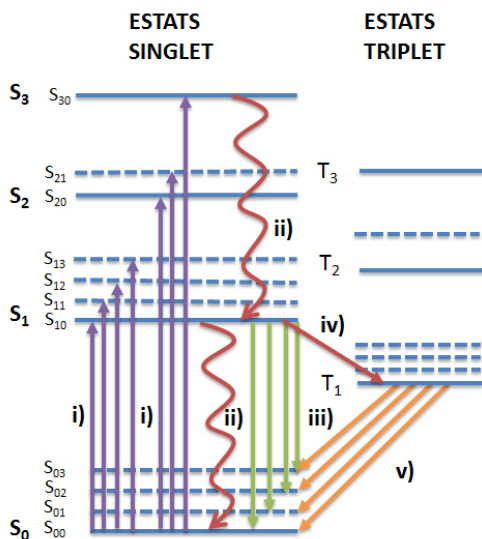
Introducció



La radiació electromagnètica pot interaccionar amb la matèria de diverses maneres depenent-ne de la longitud d'ona. En particular, la radiació UV-visible, considerada com aquelles irradiacions on la longitud d'ona està compresa entre 200 i 800 nm, en ser absorbida, dóna lloc a transicions dels electrons de la capa de valència entre els orbitals frontera HOMO-LUMO. Aquestes transicions electròniques són les responsables del fenomen de color, així com de les bandes d'absorció de l'espectroscòpia òptica.

Després de l'absorció del quàntum de llum de la zona UV visible, els electrons de l'orbital ocupat de major energia (HOMO) pateixen una excitació a nivells electrònics desocupats. Aquests estats electrònics excitats tenen un temps de vida molt curt i poden patir desexcitació a l'estat electrònic excitat de menor energia fonamental, bé mitjançant una conversió interna no radioactiva consistent en vibracions d'enllaç i canvis conformacionals o bé mitjançant una desactivació radioactiva, fenomen que es coneix com fluorescència. Generalment la conversió interna no radioactiva predomina en totes les transicions electròniques des dels estats excitats superiors cap al LUMO, però el decaïment del LUMO al HOMO pot tenir lloc per a determinades molècules, gairebé exclusivament mitjançant un mecanisme de desactivació per fluorescència principalment per a aquelles que són rígides.

Alternativament, l'estat excitat singlet corresponent a un electró desaparellat en el LUMO pot patir un fenomen conegut com encreuament intersistema donant lloc a l'estat corresponent triplet, on els espins dels electrons desaparellats són paral·lels i que és generalment de menor energia que el singlet. Aquest primer estat excitat triplet posseeix un temps de vida significativament més llarg que el singlet, ja que la desactivació del triplet requereix d'un altre encreuament intersistema cap a l'estat fonamental que està prohibit pel principi de conservació de l'espín.^[1] Així mentre típicament el primer estat excitat singlet té un temps de vida de l'ordre de nanosegons, els primers estats excitats triplet posseeixen temps de vida en el rang de microsegons. L'Esquema 1.1, conegut com diagrama de Jablonski, representa algun dels possibles passos elementals que poden tenir lloc després de l'absorció d'un fotó de la zona UV visible.



Esquema 1.1. Diagrama Jablonski, on es resumeixen els fenòmens que poden tenir lloc després de l'absorció d'un fotó a la zona UV-visible (i) tals com conversió interna (ii), fluorescència (iii), encreuament inter sistemes (iv) i fosforescència (v).

Tant a partir del primer estat electrònic excitat singlet com del triplet solen tenir lloc ruptures d'enllaç, transposicions o reacció amb altres molècules. Aquests processos constitueixen l'objecte d'estudi de la fotoquímica.

Generalment la zona de l'UV es considera que correspon a les radiacions entre longituds d'ona de 200 a 400 nm. El motiu pel qual no es consideren longituds d'ona per sota de 200 nm és que aquestes radiacions són absorbides per materials que són transparents a la radiació visible i que són habitualment emprats en mesures òptiques com són silicats vitris i quars. No obstant això, en els anys 60, va haver un interès per estudiar els processos promoguts per irradiació amb longituds d'ona menor que 200 nm. Per a l'estudi d'aquest tipus de fotoreaccions cal emprar finestres amb materials transparents diferents a les habituals per processos convencionals a la zona de l'UV-visible. En particular, són comunes les cel·les d'halurs de metalls alcalins i alcalinoterris, on el CaF_2 és un material comú, també per a determinat rangs de longituds d'ones propers als 200 nm (160-200 nm) es pot emprar quars sintètic d'alta puresa (suprasil[®]) que presenta un elevat grau de transmissió fins als 160 nm.

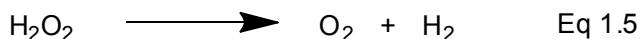
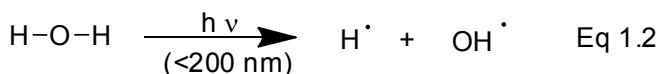
Ja que l'energia dels fotons resulta ser inversament proporcional a la longitud d'ona d'acord amb l'equació fonamental 1.1, resulta que els fotons amb longitud d'ona inferior a 200 nm són els que tenen més energia. Així, una mol de fotons de 185 o 165 nm posseeix una energia de 140.7 i 157.8 kcal/mol respectivament. Aquests valors d'energia són comparables o superiors als que es requereixen per a la ruptura dels enllaços químics.

L'energia de l'enllaç OH a l'aigua és de 110 kcal/mol i l'energia de l'enllaç CO en el CO_2 és de 129 kcal/mol. Per tant, l'absorció d'un fotó d'aquestes longituds d'ona podria provocar la ruptura d'aquests enllaços tal com ha estat descrit en determinats casos.^[2-4]

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \text{Eq 1.1}$$

Per tal de diferenciar les radiacions UV que són transmeses per materials convencionals (superiors a 200 nm) d'aquelles altres longituds d'ona que requereixen materials òptics no habituals (longituds d'ona inferiors a 200 nm), és habitual emprar els termes de regió UV propera i regió UV llunyana depenent de si la longitud d'ona és superior o inferior a 200 nm, respectivament.

Entre les reaccions que han estat estudiades emprant fotons de la zona de l'UV llunyana, convé esmentar per la rellevància que du aparellada en aquesta tesi doctoral el trencament directe de l' H_2O ,^[5-8] procés que s'inicia en trencar homolíticament l'enllaç OH de l'aigua generant un àtom d'hidrogen i un radical hidroxil (equació 1.2). Subseqüentment, l'àtom d'hidrogen podria donar lloc a la formació d' H_2 molecular per acoblament de dos d'aquests àtoms (equació 1.3), mentre que els radicals hidroxil podrien formar en primer lloc peròxid d'hidrogen en fase gas amb la formació del primer enllaç O-O (equació 1.4), i posteriorment la descomposició del H_2O_2 amb la formació d' O_2 molecular (equació 1.5).



Els estudis pioners en aquest camp han determinat que el rendiment quàntic per a la primera etapa de la fotòlisi de l'H₂O amb llum UV llunyana (equació 1.2) transcorre amb rendiments quàntics propers a la unitat.^[5] Aquest fet, juntament amb l'elevada absortivitat molar de l'aigua a longituds d'ona inferiors als 200 nm, determina que, mentre l'aigua és fotoquímicament estable en ser irradiada amb radiació de longituds d'ona a la regió UV propera a la visible, aquesta pateix una transformació amb una eficiència alta quan s'irradia amb longitud d'ona a la zona d'UV llunyana.

Convé indicar que la majoria d'estudis que descriuen processos fotoquímics emprant radiacions de la zona UV llunyana es refereixen a reaccions que tenen lloc en fase gas,^[9] i en molts casos aquests processos s'han relacionat amb reaccions fotoquímiques que tenen lloc a l'estratosfera terrestre o que puguen estar implicats en l'origen de la formació de les primeres molècules orgàniques en etapes primigènies de la cosmogènesi terrestre.^[3]

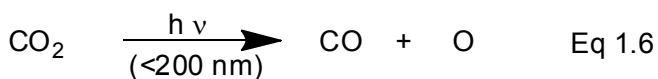
Son d'especial interès els estudis que han demostrat que la fotòlisi del CO₂ amb llum UV llunyana a 123.6 i 160 nm dona lloc a la formació de CO, O₂ i O₃ (Equacions 1.6-1.8). La formació d'aquests productes sembla estar d'acord amb l'existència d'un mecanisme de fotodissociació amb un rendiment quàntic que arriba al seu màxim a 147 nm i que, per això, ha estat atribuït a molècules de CO₂ en estat excitat.

Aquests estudis han determinat que les proporcions entre O₃ i O₂ molecular que es pot aconseguir irradiant CO₂ per produir-ne la fotodissociació són comparables a les que s'obtenen quan s'irradia O₂ pur, un fet que s'ha interpretat com a indicatiu de l'assoliment d'equilibris entre la formació d'O₃ i la seua fotòlisi.

L'addició de vapor d'H₂O, fins i tot en quantitats de traces, origina la formació de CO₂. Determinant que a pressions baixes la presència d'humitat origina la formació de CO₂ fins i tot quan es troba CO present en el medi.

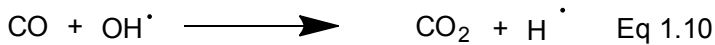
C1

D'altra banda, relacionat amb l'origen de la formació de biomolècules senzilles, s'ha descrit que la fotòlisi d'una barreja de CO i H₂O en fase gas a 185 nm dóna lloc a la formació d'alcohols, aldehids i àcids orgànics amb un rendiment global per a tots els productes que ha estat estimat en 3.3%. S'ha calculat que aquest elevat rendiment quàntic podria haver contribuït a la formació de 10¹¹ molècules orgàniques per cm² i per segon en l'atmosfera de la terra primitiva.^[3] Aquests estudis proporcionen l'evidència que indiquen que les molècules d'H₂O pateixen una fotòlisi preferent en aquestes condicions i que resulta en la formació d'àtoms d'hidrogen que són capaços de reduir el CO a una varietat de compostos d'un i dos àtoms de C.^[10] Alhora el mateix estudi ha demostrat que aquestes molècules orgàniques en fase vapor pateixen descomposició per la mateixa longitud d'ona, llevat que hi haja una elevada concentració de vapor d'H₂O i que aquests compostos oxigenats h'estiguen protegits davant la descomposició per una concentració elevada d'aquest vapor d'H₂O. Les equacions 1.9 i 1.10 resumeixen les reaccions descrites per a la formació de compostos oxigenats a partir de la fotòlisi de vapor d'H₂O i CO així com les reaccions secundàries que poden tenir lloc.



Aquest efecte de filtre de radiacions UV de la zona llunyana té també lloc d'una forma natural per l'atmosfera terrestre. Així, mentre que les radiacions solars contenen longituds d'ona en un ampli rang de l'espectre electromagnètic, incloent longituds d'ona de la zona UV llunyà, quan aquestes radiacions tan energètiques travessen l'atmosfera terrestre, pateixen un procés d'absorció selectiva i són filtrades de manera que a la superfície terrestre només arriben fotons de la zona UV propera pròximes a longituds d'ona visibles. D'aquestes radiacions UV properes, les quals constitueixen al

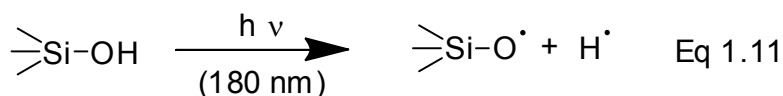
voltant d'un 4% de l'energia solar total que arriba a la superfície terrestre, les més importants són els raigs UVA, que van des de 360-380 nm i que són responsables de processos de pigmentació de la pell.^[11-13] Específicament la radiació UV llunyana s'elimina completament i en aquest fenomen de filtració de radiacions juga un paper especial la capa d'ozó, que garanteix que les radiacions a nivell de superfície terrestre no produeixen danys al DNA ni en altres biomolècules responsables de la vida.



A més de reaccions en fase gas, i més directament relacionats amb la present tesi doctoral, s'han descrit en la literatura estudis sobre processos que ocorren en les superfícies de materials orgànics i inorgànics quan són sotmesos a radiació amb llum UV a la zona llunyana. Així, irradiacions en un llit fluïditzat de partícules de poliestiré origina que la superfície d'aquest polímer pateix un procés de degradació en absència d'oxigen, i de degradació i oxidació si aquest gas es troba present en el medi. El fet que la radiació UV llunyana posseeix tanta energia i siga absorbida fins i tot per materials transparents en altres zones espectrals determina que la penetració en un medi líquid o sòlid d'aquest tipus de radiacions siga molt baixa. Així, per exemple, s'ha determinat que radiació de 185 nm emesa per un llum de Hg de baixa pressió de 8 W de potència és capaç de penetrar i difondre en H₂O pura tan sols uns mil·límetres ja que tots els fotons provinents del tub fluorescent són absorbits més enllà d'aquesta zona. Aquesta baixa penetració de la radiació UV llunyana i el fet que sigua tan fàcilment absorbida és especialment rellevant, quan els mitjans que volen irradiar no són fases gasoses sinó que es tracta de fases condensades, líquides o sòlides. En particular, la irradiació de fases sòlides només pot tenir lloc en una part molt superficial del material ja que s'estima que la penetració d'aquestes longituds d'ona tan energètiques no pot tenir lloc més enllà d'unes poques micres. Per aquest motiu, la irradiació

amb UV llunyà de materials sòlids ha atret escàs interès tot i que, per altra banda, podria tenir aplicació en la modificació de superfícies de polímers i d'altres materials orgànics o inorgànics.^[14-16] Així, seria possible considerar que la irradiació de materials hidrofòbics amb llum UV llunyana en presència d'O₂ i humitat podria donar lloc a la transformació d'aquests materials de hidrofòbics en hidrofílics, si s'aconsegueix implantar a la superfície suficients grups hidroxil mitjançant funcionalització promoguda per fotodissociació d'enllaços covalents i acoblament de radicals amb grups hidroxil.

En aquest context cal destacar que no s'ha descrit fins a la present tesi, la irradiació de materials aluminosilicats amb llum UV de la zona llunyana. Els aluminosilicats en la superfície tenen grups silanols (≡Si-OH) que són anàlegs a molècules d'H₂O i que, per tant, també podrien patir reaccions de fotodissociació i trencaments d'enllaç. De fet, part de la present tesi doctoral es basarà en l'activació d'aquest tipus de superfícies amb llum UV d'acord amb l'equació 1.11 que proposa el trencament homolític de l'enllaç OH d'un grup silanol superficial amb la formació d'un àtom d'hidrogen i radicals sililoxil. Aquest procés serà d'especial importància per a promoure reaccions radicalàries de metà i altres hidrocarburs (età) alifàtics i aromàtics (benzè) adsorbits en les superfícies externes o confinats a l'interior de microporus (confinament en una cavitat de reacció).

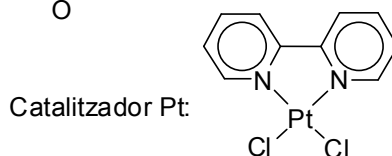
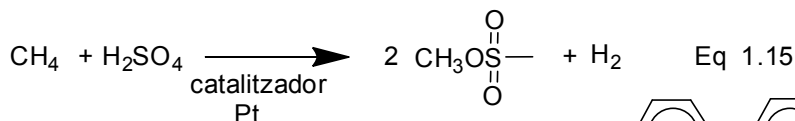
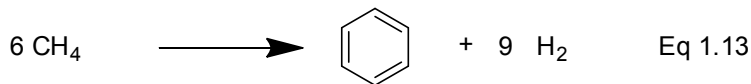


El nostre grup té experiència en la preparació i caracterització de gran nombre de materials silícis on, variant la mida de partícula, podem controlar l'àrea superficial externa, la qual augmenta per partícules de grandària nanomètrica. A més en els silicats és possible crear porus de mides subnanomètriques (zeolites)^[17-20] o de mides superiors a 1 nm (sílices mesoporoses nanoestructurades)^[21, 22] que es caracteritzen per una elevada àrea superficial. Aquests materials micro i mesoporosos tenen una alta

capacitat d'absorció de gasos, i de fet, la majoria de les aplicacions d'aquests materials està relacionada amb aquesta propietat (procés de separació dels components de l'aire)^[23, 24] o amb l'aplicació de l'adsorció en processos catalítics.^[25-28] D'acord amb la hipòtesi de partida, aquests materials podrien servir per a processos d'activació d'hidrocarburs si són irradiats eficientment amb llum a la zona UV llunyana.

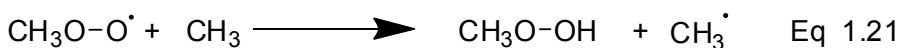
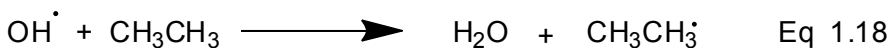
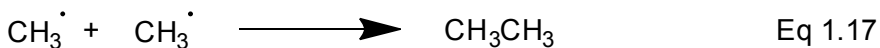
En aquest context, el desenvolupament de reaccions selectives d'activació del CH_4 constitueix encara avui dia un dels reptes de la química i que, a més de la seua vessant fonamental i de ciència bàsica, té un component aplicat de gran valor econòmic. El metà és el compost orgànic menys reactiu, la qual cosa és la causa de la fortalesa dels enllaços C-H i motiu pel qual la majoria de reaccions que tenen aquest compost com a substrat (excepte la combustió i la cloració) siguen endotèrmiques i requereixen d'una aportació d'energia adequada per tal de desplaçar l'equilibri de la reacció. Entre els diversos processos que estan sent assajats per a l'activació del CH_4 destaquen el seu acoblament oxidatiu per donar lloc a etilè i H_2O en presència d' O_2 , l'aromatització per donar lloc a benzè i H_2 , que ha de ser separat per desplaçar l'equilibri i l'oxidació selectiva a metanol o altres productes oxigenats d'un carboni. Les equacions 1.12 a 1.15 resumeixen aquests processos que estan essent investigats en el context de l'activació del metà. S'han descrit reaccions com les de Periana, en fase homogènia, on el metà reacciona amb àcid sulfúric concentrat en presència d'un complex de Pt per donar lloc a sulfat de metil (Equació 1.15).^[29, 30] Tot i que aquesta reacció certament és notable, el fet que requereixca àcid sulfúric pur a més de Pt la fa de difícil implantació industrial.

C1

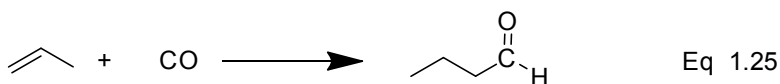
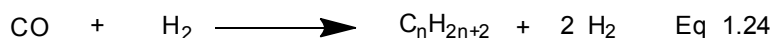


En aquest context, una reacció d'activació del metà que és simple i que és coneguda des de fa molts anys és la reacció del metà amb radical hidroxil per a donar lloc inicialment a un radical metil el qual mitjançant, reaccions d'acoblament, origina metanol i etanol. Les equacions 1.16 a 1.21 resumeixen aquests processos. La generació de radicals hidroxil pot ser duta a terme convenientment en un gran nombre de processos entre els quals destaquem per la seua simplicitat les reaccions de tipus Fenton en què el H_2O_2 pateix reacció per un metall reductor generalment Fe^{2+} a pH àcid, per generar un ió hidròxid i radical hidroxil (Equació 1.22).^[31] El problema d'aquestes reaccions radicalàries és la falta de selectivitat, ja que els productes primaris reaccionen molt més ràpidament que el metà i van evolucionant amb el transcurs de la reacció cap a altres productes amb major estat d'oxidació (aldehids, cetones i àcids) o/i amb major nombre de carbonis. Fins al moment, no s'ha aconseguit augmentar la selectivitat d'aquest procés d'oxidació que generalment es porta a terme en fase gas, de manera que l'interès de la reacció és molt limitat. En la present tesi doctoral es pretén controlar la selectivitat de l'oxidació del metà duent a terme aquest procés en un espai confinat que limite la quantitat de CH_4 i de radical hidroxil que es troba present en la reacció i que pugui presentar l'adsorció selectiva d'uns productes davant d'altres.

Com hem comentat amb anterioritat, els processos de transformació selectiva del metà tenen una gran transcendència a nivell industrial.^[32-37] La importància deriva que el metà és el principal component en els jaciments de gas natural i reserves d'altres combustibles fòssils^[38-40]. Existeixen jaciments de gas natural on el CH₄ està present en proporcions superiors a 90%. No obstant això, molts d'aquests jaciments de gas natural es troben en àrees geogràfiques remotes allunyades dels llocs de consum d'Amèrica del Nord, Europa o Orient Llunyà, i n'és necessari el transport des dels camps d'extracció de gas natural cap als països industrialitzats. A causa del baix punt d'ebullició del gas natural (-196 °C a pressió atmosfèrica), el transport del CH₄ es porta a terme en moltes ocasions en fase gas a temperatures baixes i pressions elevades, en mitjans de transport especials que per una banda encareixen considerablement aquesta matèria primera i, per un altre, origina problemes de seguretat. Seria d'un enorme interès i un alt impacte econòmic desenvolupar processos simples de funcionalització del CH₄ que convertiren a aquest compost en un derivat líquid o que pogueren liquar-lo en condicions el més moderades possibles.



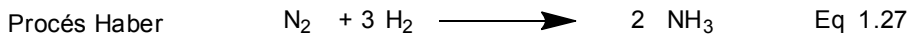
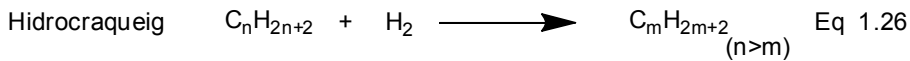
El principal procés de transformació del CH_4 a nivell industrial és el reformat amb vapor.^[41, 37] En aquest procés el metà és oxidat mitjançant vapor d' H_2O a temperatures elevades al voltant de $800\text{ }^\circ\text{C}$ per donar lloc a una barreja de CO i H_2 (anomenada gas de síntesi o també gas per metanol).^[42-44] El valor d'aquesta barreja de gasos augmenta amb el seu contingut en H_2 .^[40, 45-47] En principi, el reformat al vapor del CH_4 és el procés industrial que proporciona un major contingut en H_2 , el qual pot arribar a ser fins de tres equivalents pel que fa al CO . El principal inconvenient d'aquest procés, que es porta a terme en grans quantitats, és que requereix de plantes de transformació complexes que suposen una inversió en capital de bilions de dòlars.^[48-50] El reformat de vapor no és, per tant, un procés adequat per ser implementat en els jaciments de gas natural ja que les instal·lacions requerides per a aquests processos són summament costoses i l'operació del procés requereix un control estricte de les condicions. Generalment el CO i H_2 produït al reformat de vapor del CH_4 és consumit en la mateixa instal·lació a causa de la dificultat i cost del transport d'aquests gasos. Els principals usos del CO (juntament amb una proporció adequada d' H_2) són la formació de metanol i la formació d'hidrocarburs mitjançant el denominat procés Fischer Tropsch. En aquest procés, els hidrocarburs formats són predominantment lineals i el seu ús com a benzines requereix d'etapes prèvies d'isomerització.^[51-53] No obstant això, els alcans lineals de longitud al voltant de 16 àtoms de carboni són els més adequats per a motors dièsel i són els components desitjats en la fracció de gasoil d'automoció. També el CO és emprat per carbonilacions com per exemple l'obtenció d'àcid acètic metanol o la formilació del propè a n-butanal i isobutiraldehid (Equacions 1.23 a 1.25).^[54-56] Addicionalment el CO pot patir un procés d'oxidació addicional amb vapor d' H_2O per donar CO_2 i una quantitat addicional de H_2 .



Esquema 1.2. Processos a partir del CO

Pel que fa l'H₂, aquest presenta aplicació en processos d'hidrocracueig, fixació de nitrogen per donar amoníac i en processos d'hidrogenació (equacions 1.26 i 1.27). També es consumeix en quantitats significatives d'H₂ en la formació de metanol a partir de gas de síntesi i hidroformilacions. En un futur l'H₂, segurament provinent de fonts renovables com ara H₂O o biomassa, podrà jugar un paper com a combustible per a transport, probablement acoblat amb piles de combustible.

Els processos industrials que s'acaben de comentar són endotèrmics i requereixen un elevat consum d'energia que s'obté mitjançant la combustió parcial de metà o altres hidrocarburs.^[57-59] L'operació de la planta exigeix un control acurat de les velocitats de reacció, de la composició dels gasos i de l'activitat dels catalitzadors.

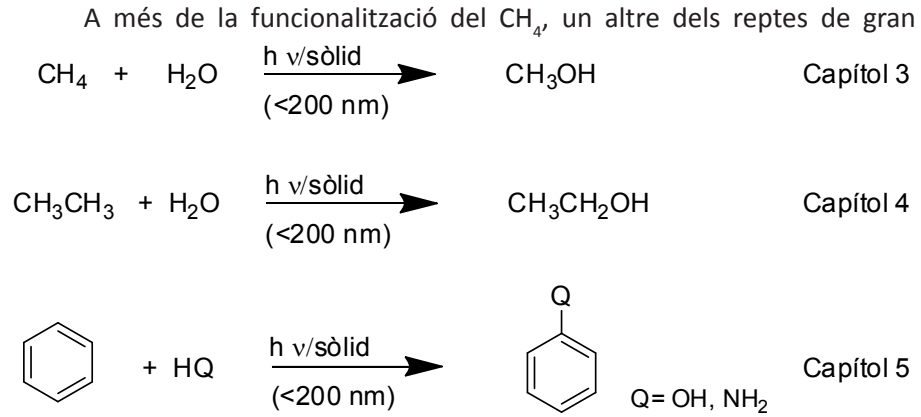


A la vista de tot el que hem comentat anteriorment, no és fàcil implementar processos complexos de reformat amb vapor, que es duen a terme en grans instal·lacions en els llocs en què es troben els jaciments, que típicament són àrees remotes i es troben dispersos sobre una gran superfície. Per això seria convenient desenvolupar un altre tipus de funcionalització que permetria la transformació del CH₄ sense una elevada inversió en instal·lacions i que en una sola etapa convertira aquest hidrocarbur saturat en metanol o en un altre derivat que bé sigui líquid a temperatura ambient o pugui ser líquid fàcilment.

Entre les diverses alternatives, s'han explorat tres possibilitats com són la dimerització oxidativa del metà a etilè, l'oligomerització al benzé i hidrocarburs aromàtics, i la transformació directa del metà a metanol. En el primer cas (equació 1.12), la formació d'H₂O per combustió parcial del CH₄ és la força termodinàmica que permet la formació d'etilè possiblement per acoblament de dos carbens.^[60] Aquest procés, però, és més adequat en la

indústria petroquímica pels amplis usos del etilè com a precursor de polímers i d'altres substrats que com a combustible. A més l'etilè és un compost orgànic gasós que també requereix baixes temperatures per arribar a la fase líquida. L'aromatització del CH_4 (equació 1.13) presenta com a avantatge la formació en el procés d'una gran quantitat d' H_2 que posseeix un gran interès en la indústria química. No obstant això, per tractar-se d'un equilibri desfavorable, la formació de benzé fa necessari l'ús de reactors de membrana selectius que permeten la permeació exclusiva d' H_2 sense permetre la difusió de CH_4 .^[61, 62] Per això, l'aromatització del metà fa necessari, juntament amb el desenvolupament de catalitzadors eficients que no pateixen desactivació, el disseny de reactors que separen l' H_2 que es vaja formant del medi de reacció. Finalment la transformació directa del CH_4 en metanol (equació 1.14) presenta com a avantatge que el producte final és un compost líquid a pressió i temperatura ambientals a més de posseir una elevada densitat d'energia per unitat de massa i volum, un fet que en fa adequat el metanol per a l'ús com a combustible. A més el metanol pot emprar-se com a alimentació en piles de combustibles de manera alternativa a l' H_2 gas, pel que el seu ús podria representar una transició adequada a la tecnologia de l' H_2 ja que faria possible l'ús de motors elèctrics basats en piles de combustibles. Aquestes piles de combustible basades inicialment en metanol posteriorment podrien ser alimentades arribat el cas amb H_2 en lloc de amb metanol.^[63, 64] En vista de l'interès de la conversió directa del CH_4 en CH_3OH al Capítol 3 descriurem l'ús de radiació UV llunyana en combinació amb un sòlid que provinga al sistema de grups hidroxils superficials, per a l'activació selectiva del CH_4 a compostos oxigenats d'un àtom de C. La possibilitat d'aplicar aquest mètode de funcionalització a altres hidrocarburs es demostrarà al Capítol 4, en dur a terme la reacció de funcionalització de l'età per fotòlisi amb llum UV de la zona llunyana de superfícies d'aluminosilicats. D'altra banda l'activació directa del benzé via radicalària seguint un esquema anàleg a l'emprat per a l'activació del CH_4 es demostrarà al Capítol 5 duent a terme la transformació del benzé en fenol i anilina en fer reaccionar el compost aromàtic amb aigua o amoníac en un procés promogut per la fotòlisi de sòlids amb llum UV llunyana.

L'esquema 1.4 resumeix els processos de funcionalització d'hidrocarburs que seran objecte d'estudi en aquesta tesi doctoral.



Esquema 1.3. Processos de funcionalització d'hidrocarburs.

importància en la química actual relacionat també amb la sostenibilitat i fonts d'energia renovables és l'obtenció de Combustibles Solars per reducció del CO₂.^[65-68] De manera anàloga a com s'acaba de comentar per altres processos basats en CH₄, la majoria de reaccions de reducció del CO₂ són endergòniques i requereixen l'aportació d'energia per poder dur-les a terme.^[69-71] Per tal de desenvolupar processos sostenibles, la font d'energia primària ha de ser una font renovable. D'entre elles la llum solar constitueix en principi una font d'energia primària adequada i el concepte de combustibles solars consisteix a obtenir compostos químics que puguin ser emprats com a combustibles a partir de la llum del Sol.

En aquest context una possibilitat consisteix a transformar el CO₂ en metanol, compostos oxigenats un carboni i, fins i tot, en CO i CH₄. Moltes de les estratègies que han estat objecte d'estudi es basen en l'ús de fotocatalitzadors, com per exemple el TiO₂, que absorbeixen directament la radiació solar i la transformen, mitjançant un procés de separació de càrregues en energia química, que permet la reducció (electrons a la banda de conducció) i l'oxidació (buits positius en la banda de valència) en una mateixa partícula de fotocatalitzador.^[72, 67]

El principal problema de la fotocatalisi consisteix en la baixa eficiència

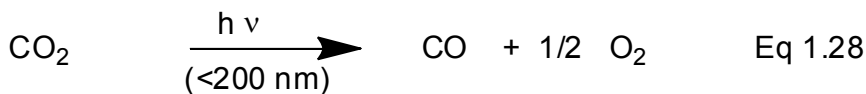
de les reaccions fotocatalítiques a causa de processos de recombinació de càrrega i a la baixa o nul·la resposta del fotocatalitzador a longituds d'ona de la zona del visible. Per això, juntament amb estudis emprant diferents fotocatalitzadors, s'han explorat igualment altres alternatives on l'energia solar és transformada de manera més eficient en energia elèctrica i posteriorment es fa servir aquesta energia elèctrica per promoure l'electrocatalisi del CO_2 . L'avantatge d'aquest procediment indirecte consisteix en què la llum solar es pot convertir en energia elèctrica mitjançant l'ús de cel·les fotovoltaïques amb una eficiència que pot arribar al 40%^[73] i, posteriorment, l'ús de l'energia elèctrica en la reducció electroquímica del CO_2 podria dur a terme igualment amb una alta eficiència.^[74] En contrast, el procés fotocatalític directe no es pot dur a terme actualment ni tan sols amb una eficiència propera a l'1%. A més, el procés electroquímic, emprant elèctrodes de coure, es pot dur a terme amb una alta eficiència i selectivitat cap al metanol mentre que molts dels processos fotocatalítics es caracteritzen per una selectivitat molt baixa.^[70, 75]

En aquest context, els capítols 6 i 7 d'aquesta tesi doctoral van encaminats a la transformació del CO_2 mitjançant l'ús de llum UV llunyana (Capítol 6) o una combinació de llum UV llunyana i llum solar (Capítol 7). La radiació solar que arriba a la superfície terrestre no posseeix radiació de longituds d'ona en aquesta zona de l'UV llunyana que, no obstant això, sí que es troba present en la radiació solar interestel·lar o a l'estratosfera terrestre. Per això, la nostra estratègia per a la fotoreducció del CO_2 , basada en l'ocupació de radiació de longituds d'ona inferior a 200 nm, no pot emprar-se amb llum solar a la superfície terrestre i s'ha de basar en un procés en dues etapes en què l'energia solar és convertida primer en energia elèctrica i posteriorment aquesta energia elèctrica pot ser utilitzada per alimentar llums que emeten en la longitud d'ona requerida. No obstant això, igual que en les estratègies basades en la reducció electroquímica, la nostra estratègia per produir combustibles solars a partir de CO_2 tindrien l'avantatge que les dues etapes, és a dir, la conversió de llum solar en energia elèctrica i ocupació d'aquesta

energia elèctrica per a l'activació del CO_2 posseïrien en el seu conjunt una eficiència molt superior a la que s'aconsegueix actualment amb la fotocatalisi directa amb llum solar.

En particular, existeixen certs precedents en la literatura que han demostrat que la fotòlisi directa de CO_2 amb llum UV llunyana pot produir trencament homolític de l'enllaç C-O formant CO , un àtom d'oxigen (equació 1.28).^[2-4] La nostra hipòtesi de partida és aplicar aquest coneixement per desenvolupar processos més eficients on la combinació amb la fotòlisi del CO_2 poguera donar lloc a CH_4 o a altres compostos d'interès com a combustibles solars.

A més, com en el cas que s'ha comentat anteriorment sobre l'activació

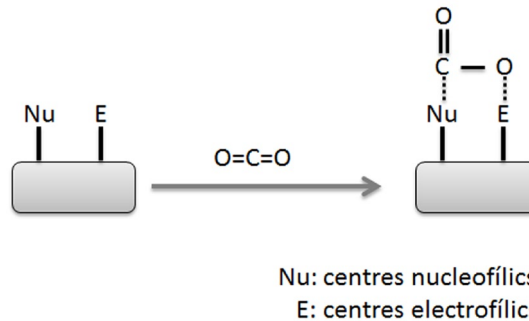


de superfícies posseint grups hidroxil mitjançant llum UV de la zona llunyana, podria ser que la irradiació de CO_2 o barreges de CO_2 i H_2O sobre superfícies produïren processos de transformació de CO_2 més eficients que els que s'han descrit en fase gas per al CO_2 pur. Aquesta major eficiència podria derivar d'una banda de la major absorció de fotons que poden presentar els medis sòlids opacs respecte amb els compostos gasosos i per una altra de la preactivació del CO_2 que s'origina quan aquest s'adsorbeix sobre superfícies sòlides. De fet se sap que el CO_2 s'adsorbeix fortament sobre superfícies de sòlids bàsics formant espècies de naturalesa similar als carbonats, on grups nucleofílics superficials interaccionen amb el carboni del CO_2 al mateix temps que centres electrofílics poden interaccionar amb els oxígens del CO_2 mitjançant ponts d'hidrògens. Aquesta activació àcid-base és d'aplicació general per a l'adsorció de CO_2 i condueix a una deformació de la molècula lineal del CO_2 en major o menor mesura depenent de la intensitat de la interacció. L'Esquema 1.4 resumeix el tipus de centres que ha de posseir una superfície per absorbir intensament CO_2 . Si al mateix temps l'absorció

C1

de CO_2 es combina amb l'activació fotoquímica consistent en ruptura de l'enllaç CO del CO_2 o transferència electrònica acoblada amb transferència protònica sincronitzada, seria possible aconseguir d'una manera eficient la transformació del CO_2 respecte de processos anàlegs en absència de sòlids.

Esquema 1.4. Activació del CO_2 per adsorció en superfícies sòlides que contenen centres d'adsorció.

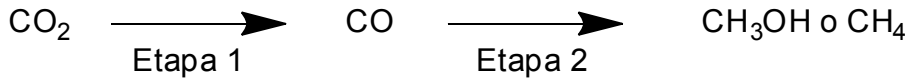


D'altra banda, a més de la transformació del CO_2 amb aigua en un procés que és altament endergònic i recorda la fotosíntesi natural pel tipus de substrats implicats i per l'activació fotoquímica,^[76-79] seria possible imaginar de forma alternativa un procés en dues etapes en què en la primera es generera CO per trencament de l'enllaç CO i en la segona el CO patirà una transformació posterior. L'avantatge d'aquest procés en dues etapes deriva de la possibilitat de portar-les a terme en condicions d'irradiació diferents. Per fer aquesta transformació les condicions ideals podrien ser:

- Etapa 1: Trencament del CO_2 per donar $\text{CO} + \text{O}_2$. Condicions: absència d'humitat i irradiació amb longituds d'ona inferiors a 200 nm.
- Etapa 2: Activació del CO. Aquesta etapa es pot portar a terme en presència de sòlids o altres sistemes heterogenis, hidrogen, humitat o una altra font d'hidrogen, emprant longituds d'ona a la zona UV proper o fins i tot llum solar o exclusivament llum visible.

A més, tal com hem indicat, el CO_2 és una molècula àcida mentre que el CO interacciona molt bé amb metalls de transició pel que el procés de

transformació del CO podria requerir del concurs de catalitzadors metàl·lics. L'Esquema 1.5 resumeix la transformació del CO₂ a hidrocarburs en dues etapes.



Esquema 1.5. Procés d'activació del CO₂ a combustibles solars en dues etapes.

La viabilitat del procés en dues etapes dependria que els rendiments i eficiències de cadascuna de les dues etapes individuals fóra elevat.

En definitiva, en aquesta tesi doctoral i de forma general es podria resumir com l'aplicació de radiacions a la zona UV llunyana per a l'activació de molècules poc reactives com ara CH₄ i CO₂. Aquest tipus de reaccions fotoquímiques es durien a terme amb i sense la participació de superfícies sòlides que poden proporcionar espècies intermèdies que ajuden a millorar l'eficiència global del procés. A manera de resum, podem indicar que la present tesi doctoral s'enquadra dins de les línies d'investigació actuals encaminades a la transformació de molècules de molt baixa reactivitat i de gran interès industrial com són hidrocarburs lleugers, fonamentalment CH₄ i CO₂.

1. Turro, N.J., V. Ramamurthy, and J.C. Scaiano, Principles of molecular photochemistry: an introduction. 2009: Univ Science Books.
2. Mahan, B.H."Photolysis of carbon dioxide", J. Chem. Phys., 1960. 33: p. 959-65.
3. Reeves, R.R., P. Harteck, B.A. Thompson, and R.W. Waldron."Photochemical Equilibrium Studies of Carbon Dioxide and Their Significance for the Venus Atmosphere", The Journal of Physical Chemistry, 1966. 70: p. 1637-1640.
4. Warneck, P."Reactions of 1D oxygen atoms in the photolysis of carbon dioxide", Discuss. Faraday Soc., 1964. No. 37: p. 57-65.
5. Getoff, N. and G.O. Schenk."Primary products of liquid water photolysis at 1236, 1470 and 1849 nm", Photochem. Photobiol., 1968. 8: p. 167-178.
6. Sastre, F., A. Corma, and H. García."185 nm Photoreduction of CO₂ to Methane by Water. Influence of the Presence of a Basic Catalyst", Journal of the American Chemical Society, 2012. 134: p. 14137-14141.
7. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García."Selective, Room-Temperature Transformation of Methane to C1 Oxygenates by Deep UV Photolysis over Zeolites", Journal of the American Chemical Society, 2011. 133: p. 17257-17261.
8. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García."Conversion of Methane into C1 Oxygenates by Deep-UV Photolysis on Solid Surfaces: Influence of the Nature of the Solid and Optimization of Photolysis Conditions", Chemistry – A European Journal, 2012. 18: p. 1820-1825.

9. Gonzalez, M.G., E. Oliveros, M. Wörner, and A.M. Braun."Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2004. 5: p. 225-246.
10. Bar-nun, A. and H. Hartman."Synthesis of organic compounds from carbon monoxide and water by UV photolysis", *Origins of life*, 1978. 9: p. 93-101.
11. Maeda, K., Y. Inoue, H. Nishikawa, et al."Involvement of melanin monomers in the skin persistent UVA-pigmentation and effectiveness of vitamin C ethyl on UVA-pigmentation", *Nippon Koshohin Kagakkaishi*, 2003. 27: p. 257-268.
12. Moyal, D., L. Duteil, C. Queille-Roussel, et al."Comparison of UVA protection afforded by sunscreens with a high sun protection factor", *Eur. J. Dermatol.*, 2002. 12: p. ii-iii.
13. Tegner, E. and A. Bjornberg."Induction of UVA pigmentation in pressure areas by hydrogen peroxide", *Acta Derm Venereol*, 1986. 66: p. 65-7.
14. Iqbal, M.Z., S. Siddique, M.W. Iqbal, and J. Eom."Formation of p-n junction with stable p-doping in graphene field effect transistors using deep UV irradiation", *J. Mater. Chem. C*, 2013. 1: p. 3078-3083.
15. Komura, M., K. Kamata, T. Iyoda, and K. Nagai."Hexagonally arranged nanopore film fabricated via selective etching by 172-nm vacuum ultraviolet light irradiation", *Fusion Sci. Technol.*, 2013. 63: p. 257-264.
16. Rakhimova, T.V., A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, et al."Modification of organosilicate glasses low-k films under extreme and vacuum ultraviolet radiation", *Appl. Phys. Lett.*, 2013. 102: p. 111902/1-111902/4.
17. Corma, A., I. Gimenez, S. Leiva, et al."An study of cyclohexylpyrrolidine-derived quaternary organic cations as structure directing agents for synthesis of zeolites", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004. 154A: p. 265-274.
18. Corma, A., S. Iborra, M. Mifsud, et al."A new environmentally benign catalytic process for the asymmetric synthesis of lactones: synthesis of the flavoring δ -decalactone molecule", *Adv. Synth. Catal.*, 2004. 346: p. 257-262.
19. Corma, A., M.T. Navarro, F. Rey, and S. Valencia."Synthesis of pure polymorph C of Beta zeolite in a fluoride-free system", *Chemical Communications*, 2001: p. 1486-1487.
20. Martinez, C. and A. Corma."Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes", *Coord. Chem. Rev.*, 2011. 255: p. 1558-1580.

21. Corma, A., V. Fornes, J.M. Guil, et al. "Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. 38: p. 301-309.
22. Corma, A., F. V., M.T. Navarro, and J. Pérez-Pariente. "Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates", *J. Catal.*, 1994. 148: p. 569-574.
23. Siegel, H., R. Schoellner, J. Hoffmann, and W. Oehme. "Air separation by adsorption with synthetic zeolites", *Z. Chem.*, 1989. 29: p. 77-88.
24. Yoshimatsu, Y., S. Harada, and K. Someya, 1997, Hitachi, Ltd., Japan . p. 4 pp.
25. Grajciar, L., J. Cejka, A. Zukal, et al. "Controlling the Adsorption Enthalpy of CO₂ in Zeolites by Framework Topology and Composition", *ChemSusChem*, 2012. 5: p. 2011-2022, S2011/1-S2011/2.
26. Ishikawa, N., 1999, Toyota Motor Corp., Japan . p. 7 pp.
27. Katada, N., K. Suzuki, T. Noda, et al. "Correlation of the cracking activity with solid acidity and adsorption property on zeolites", *Appl. Catal., A*, 2010. 373: p. 208-213.
28. Shevade, S., R. Ford, P. Kaiser, and J. Wilson. "Zeolites: Effective water purifiers", *Prepr. Ext. Abstr. ACS Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.*, 2003. 43: p. 367-369.
29. Mylvaganam, K., G.B. Bacskay, and N.S. Hush. "Homogeneous Conversion of Methane to Methanol. 1. Catalytic Activation and Functionalization of Methane by cis-Platin in Sulfuric Acid: A Density Functional Study of the Thermochemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999. 121: p. 4633-4639.
30. Periana, R.A., D.J. Taube, S. Gamble, et al. "Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative", *Science*, 1998. 280: p. 560-564.
31. Kavitha, V. and K. Palanivelu. "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol", *Chemosphere*, 2004. 55: p. 1235-1243.
32. Armor, J.N. "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", *Applied Catalysis a-General*, 1999. 176: p. 159-176.
33. Fierro, J.L.G. "Catalysis in C1 Chemistry -Future an prospect", *Catalysis Letters*, 1993. 22: p. 67-91.
34. Hu, Y.H. and E. Ruckenstein, Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*, Vol 482004. p. 297-345.
35. Pena, M.A., J.P. Gomez, and J.L.G. Fierro. "New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Applied Catalysis a-General*, 1996. 144: p. 7-57.

36. Tsang, S.C., J.B. Claridge, and M.L.H. Green. "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", *Catalysis Today*, 1995. 23: p. 3-15.
37. Vanhook, J.P. "Methane steam reforming", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1980. 21: p. 1-51.
38. Ashcroft, A.T., A.K. Cheetham, M.L.H. Green, and P.D.F. Vernon. "Partial oxidation of methane to synthesis gas using Carbon Dioxide", *Nature*, 1991. 352: p. 225-226.
39. Lunsford, J.H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century", *Catalysis Today*, 2000. 63: p. 165-174.
40. Wang, H. and Z.M. Liu. "Progress in direct conversion of methane", *Progress in Chemistry*, 2004. 16: p. 593-602.
41. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Nørskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*, Vol 47/2002. p. 65-139.
42. Foster, N.R. "Direct Catalytic oxidation of methane to methanol a review", *Applied Catalysis*, 1985. 19: p. 1-11.
43. Gesser, H.D., N.R. Hunter, and C.B. Prakash. "The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation", *Chemical Reviews*, 1985. 85: p. 235-244.
44. Otsuka, K. and Y. Wang. "Direct conversion of methane into oxygenates", *Applied Catalysis a-General*, 2001. 222: p. 145-161.
45. Choudhary, T.V., E. Aksoylu, and D.W. Goodman. "Nonoxidative activation of methane", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2003. 45: p. 151-203.
46. Guisnet, M., N.S. Gnep, and F. Alario. "Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts", *Applied Catalysis a-General*, 1992. 89: p. 1-30.
47. Ismagilov, Z.R., E.V. Matus, and L.T. Tsikozva. "Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives", *Energy & Environmental Science*, 2008. 1: p. 526-541.
48. Connell, D.P., D.A. Lewandowski, S. Ramkumar, et al. "Process simulation and economic analysis of the Calcium Looping Process (CLP) for hydrogen and electricity production from coal and natural gas", *Fuel*, 2013. 105: p. 383-396.
49. Kim, D.J., J.H. Kim, K.F. Barry, and H.-Y. Kwak. "Thermoeconomic analysis of high-temperature gas-cooled reactors with steam methane reforming for hydrogen production", *Nucl. Technol.*, 2011. 176: p. 337-351.

50. Luk, H.T., H.M. Lei, W.Y. Ng, et al. "Techno-economic analysis of distributed hydrogen production from natural gas", *Chin. J. Chem. Eng.*, 2012. 20: p. 489-496.
51. Goetsch, D.A., K.B. Arcuri, S.J. Schmit, et al., 2012, Syngas Technology Inc., USA . p. 8pp.
52. Loginova, A.N., S.A. Sviderskii, S.N. Potapova, et al., 2012, "SINTOP", Russia . p. 18pp.
53. Pour, A.N., S.M.K. Shahri, Y. Zamani, et al. "Deactivation studies of bifunctional Fe-HZSM5 catalyst in Fischer-Tropsch process", *J. Nat. Gas Chem.*, 2008. 17: p. 242-248.
54. Ma, X., X. Ge, J. Shang, et al., 2012, Shaanxi Coal and Chemical Industry Technology Development Center Co., Ltd., Peop. Rep. China . p. 8pp.
55. Sudheesh, N., J.N. Parmar, and R.S. Shukla. "Hydroformylation of propene heterogeneously catalyzed by $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ encapsulated in to hexagonal mesoporous silica-Parametric variation and mass transfer study", *Appl. Catal., A*, 2012. 415-416: p. 124-131.
56. Trzeciak, A.M. "Hydroformylation in an ionic liquid medium", *Wiad. Chem.*, 2011. 65: p. 1003-1020.
57. Erisman, J.W., M.A. Sutton, J. Galloway, et al. "How a century of ammonia synthesis changed the world", *Nat. Geosci.*, 2008. 1: p. 636-639.
58. Tan, L., F. Liu, and P.B. Armentrout. "Thermochemistry of the activation of N_2 on iron cluster cations: Guided ion beam studies of the reactions of $\text{Fe}+n$ ($n=1-19$) with N_2 ", *J. Chem. Phys.*, 2006. 124: p. 084302/1-084302/14.
59. Zhao, F. and L. He. Catalytic conversion of vegetable oils to clean transportation fuels over Ru/TiO_2 catalysts. 2012. American Chemical Society.
60. Xie, M.-S., X. Yang, W.-H. Chen, et al. "The aromatization of methane over $\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ zeolites without using oxidants", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997. 105B: p. 869-876.
61. Iliuta, M.C., B.P.A. Grandjean, and F. Larachi. "Methane Nonoxidative Aromatization over $\text{Ru}-\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ at Temperatures up to 973 K in a Palladium-Silver/Stainless Steel Membrane Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. 42: p. 323-330.
62. Kinage, A.K., R. Ohnishi, and M. Ichikawa. "Marked Enhancement of the Methane Dehydrocondensation Toward Benzene Using Effective Pd Catalytic Membrane Reactor with $\text{Mo}/\text{ZSM}-5$ ", *Catal. Lett.*, 2003. 88: p. 199-202.
63. Ahmed, S. and M. Krumpelt. "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001. 26: p. 291-301.

64. Kreuer, K.D. "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, 2001. 185: p. 29-39.
65. Centi, G. and S. Perathoner. "Towards Solar Fuels from Water and CO₂", *ChemSusChem*, 2010. 3: p. 195-208.
66. Hammarström, L. and S. Hammes-Schiffer. "Artificial Photosynthesis and Solar Fuels", *Accounts of Chemical Research*, 2009. 42: p. 1859-1860.
67. Liu, G., N. Hoivik, K. Wang, and H. Jakobsen. "Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012. 105: p. 53-68.
68. Roy, S.C., O.K. Varghese, M. Paulose, and C.A. Grimes. "Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons", *ACS Nano*, 2010. 4: p. 1259-1278.
69. Abanades, S. and H.I. Villafan-Vidales. "CO₂ and H₂O conversion to solar fuels via two-step solar thermochemical looping using iron oxide redox pair", *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, 2011. 175: p. 368-375.
70. Inoue, T., A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda. "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", *Nature (London)*, 1979. 277: p. 637-8.
71. Licht, S. "STEP (Solar Thermal Electrochemical Photo) Generation of Energetic Molecules: A Solar Chemical Process to End Anthropogenic Global Warming", *J. Phys. Chem. C*, 2009. 113: p. 16283-16292.
72. Dhakshinamoorthy, A., S. Navalon, A. Corma, and H. Garcia. "Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids", *Energy Environ. Sci.*, 2012. 5: p. 9217-9233.
73. Beek, W.J.E., M.M. Wienk, and R.A.J. Janssen. "Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer", *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2004. 16: p. 1009-1013.
74. Fujishima, A., D.A. Tryk, and T.N. Rao. "New approaches in CO₂ reduction", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998. 114: p. 31-42.
75. Izumi, Y. "Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond", *Coord. Chem. Rev.*, 2013. 257: p. 171-186.
76. Bard, A.J. and M.A. Fox. "ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS - SOLAR SPLITTING OF WATER TO HYDROGEN AND OXYGEN", *Accounts of Chemical Research*, 1995. 28: p. 141-145.
77. Gratzel, M. "Artificial photosynthesis water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light", *Accounts of Chemical Research*, 1981. 14: p. 376-384.

78. Gust, D., T.A. Moore, and A.L. Moore."Solar fuels via artificial photosynthesis", *Accounts of Chemical Research*, 2009. 42: p. 1890-1898.
79. Lee, W.-H., C.-H. Liao, M.-F. Tsai, et al."A novel twin reactor for CO₂ photoreduction to mimic artificial photosynthesis", *Appl. Catal., B*, 2013. 132-133: p. 445-451.

C2

Objectius



Tal com hem comentat al final del capítol d'introducció, els objectius generals d'aquesta tesi doctoral són l'aplicació de radiacions UV de la zona llunyana per l'activació d'hidrocarburs i CO_2 , amb el propòsit final d'establir mètodes alternatius fotoquímics o fotocatalítics per a l'activació d'aquestes molècules.

En el primer cas, pel que fa a l'activació d'hidrocarburs, perseguim transformar aquests compostos en derivats líquids de fàcil transport o en compostos d'elevat interès industrial, com en el cas del fenol i anilina a partir del benzé.

Pel que fa al CO_2 l'objectiu és aconseguir combustibles solars que eventualment poguessen ser aplicats en transport de manera eficient i selectiva.

En particular, els objectius específics de cada un dels capítols de la secció de resultats i discussió d'aquesta tesi doctoral són els següents:

- Estudi de la transformació del CH_4 per irradiació de superfícies sòlides que presenten una elevada població de grups hidroxil amb llum UV de longitud d'ona inferior a 200 nm en presència d'aquest hidrocarbur.

Pretenem determinar la influència de la naturalesa del sòlid en els rendiments de transformació del CH_4 i en la distribució del producte. Les reaccions es duran a terme en atmosferes que continguin o no oxigen, que és un gas capaç d'atrapar radicals centrats en el carboni. Calcularem el consum d'energia per al cas i les condicions més favorables, comparant aquests consums amb processos industrials convencionals com el reformat al vapor de CH_4 .

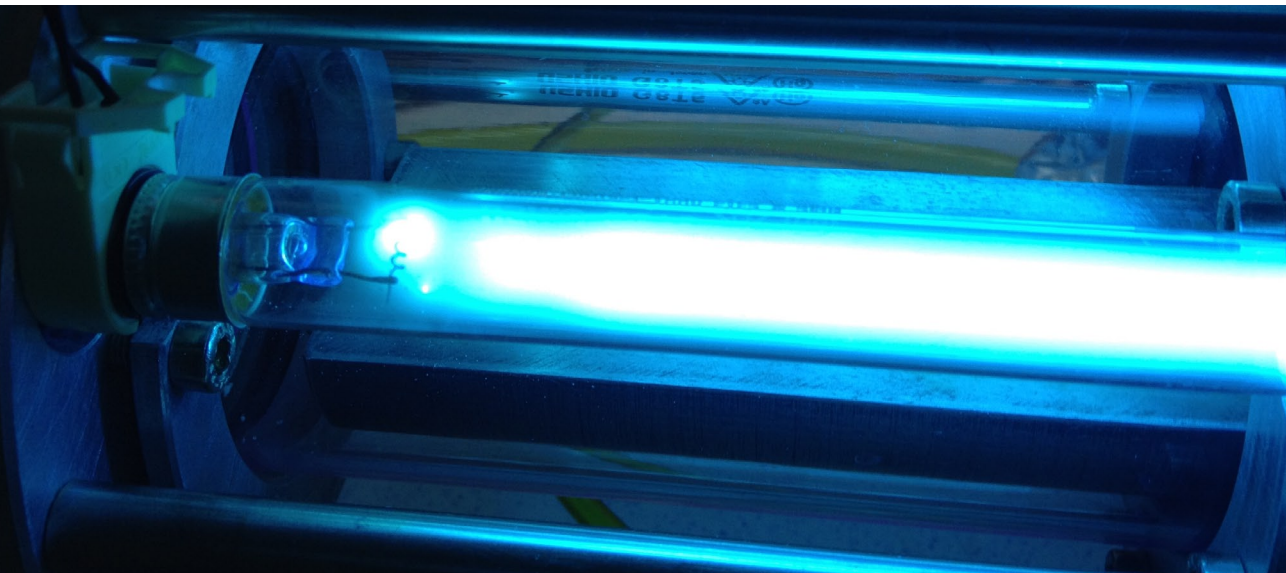
- Activació de l'età per irradiació de superfícies sòlides amb llum UV llunyana en presència d'aquest hidrocarbur. S'estudiarà la influència que la naturalesa del sòlid té en la conversió i en la distribució de productes, així com la influència que té la presència d'oxigen en aquest procés. Es compararà l'activitat del procés fotoquímic de l'età i el consum d'energia amb l'activació del metà en condicions similars.
- Activació del benzè i el seu transformació selectiva en fenol o anilina per irradiació de superfícies de materials sòlids que contenen una alta densitat de grups hidroxils amb llum UV de la zona llunyana. S'establirà la influència que el contingut d'humitat i vapor d' H_2O té en la distribució de fotoproductes. D'especial interès és determinar el balanç de matèria de la transformació i específicament la formació d'oligòmers i polímers per transformació dels productes primaris.
- Activació del CO_2 en presència d' H_2 o vapor d' H_2O per irradiació amb llum UV llunyana de sòlids de caràcter bàsic en presència d'atmosferes que contenen aquests gasos. Pretenem determinar la influència que la naturalesa del sòlid exerceix en la conversió del CO_2 i en la selectivitat dels productes formats. Especial interès té poder establir si el procés en fase gas en absència de sòlid és més o menys avantatjós que les irradiacions anàlogues on hi haja aquest sòlid que pugui actuar com a adsorbent i fotocatalitzador.

- Processos d'activació del CO_2 en dues etapes, la primera de les quals consisteix en la irradiació en fase gas de CO_2 anhidre amb llum UV llunyana. La segona etapa consistiria en la reacció promoguda per llum del CO en presència d' H_2 o vapor d' H_2O . Aquesta segona etapa seria equivalent al procés industrial denominat desplaçament per gas d'aigua ("water gas shift") i es duria a terme en presència de fotocatalitzadors i amb irradiació amb llum UV o llum visible i fins i tot llum solar simulada.

La importància dels objectius proposats deriva de la consideració de que en cas d'assolir-se s'haurien desenvolupat processos d'activació de CH_4 , hidrocarburs i CO_2 que serien de gran interès aplicat mitjançant l'ús de radiacions fotoquímiques en una regió de longituds d'ona que no ha estat objecte d'estudi tan exhaustiu com altres zones de l'espectre electromagnètic i especialment l'UV proper i les radiacions visibles.

C3

**Transformació selectiva
de metà a compostos
oxigenats d'un carboni**



El metà és el principal component del gas natural i l'hidrocarbur més abundant.^[1-4] Un dels principals problemes és que els camps d'extracció dels jaciments de gas natural es troben molt sovint en llocs geogràfics remots i n'és necessari el transport des del seu punt d'extracció fins al lloc on serà processat. Com a conseqüència dels baixos punts d'ebullició, el gas natural ha de ser transportat com gas comprimit en la seua major part en vaixells metaners, un fet que n'encareix significativament el transport. Actualment el metà es consumeix directament com a font d'energia en la generació d'electricitat i en refineries. Un altre percentatge significatiu de metà se sotmet al procés denominat reformat on es produeix gas de síntesi per a metanol, s'utilitza com a substrat en les unitats del procés *Fischer-Tropsch* o fins i tot es consumeix metà per a la producció industrial d'hidrogen.^[5-11] Des del punt de vista del transport i ús del metà seria de gran interès si aquest hidrocarbur es convertís directament en un compost líquid i particularment en metanol o altres compostos oxigenats d'un àtom de carboni.

D'altra banda la funcionalització d'alcans amb alta selectivitat constitueix encara avui un repte des del punt de vista químic a causa de la seua baixa reactivitat.^[12-14] A més d'un problema de gran interès econòmic, la funcionalització de metà planteja també reptes des del punt de vista fonamental.

La majoria dels estudis relacionats amb la conversió directa del metà en compostos líquids duen aparellades reaccions catalítiques que són dutes a terme a temperatures molt superiors als 500 °C. Els tres processos que s'estan desenvolupant actualment i que encara estan en fase d'investigació per transformar el metà són:

- La conversió del metà en compostos aromàtics emprant zeolites que contenen molibdè com a catalitzador.^[15, 16]
- L'acoblament oxidatiu del metà per a formar etilè.^[15, 17, 18]
- L'oxidació directa del metà en metanol.^[19, 20, 12]

Tot i que s'han aconseguit avanços significatius en aquest tipus de reaccions, la selectivitat d'aquests processos en desenvolupament i el temps d'operació del catalitzador són encara punts importants que necessiten millorar satisfactòriament abans que puguin ser aplicats a escala industrial.^[21, 16, 22, 3]

És possible dur a terme la funcionalització d'alcans, incloent el metà, fins i tot a temperatura ambient en fase gas, mitjançant un mecanisme radicalari en cadena iniciat per radicals hidroxil.^[23-26] Desafortunadament aquests processos ocorren amb molt baixa selectivitat donant lloc a mescles complexes extremadament difícils de purificar.^[23-26] La raó d'aquesta selectivitat tan baixa és que, a mesura que la reacció progressa, els productes primaris que es formen són més o en tot cas igual de reactius que el metà, i pateixen una sèrie de reaccions secundàries no desitjades. A més a més, el cost de generar radicals hidroxil pot ser significatiu.

En aquest capítol descriurem un procés fotocatalític original que converteix metà en compostos oxigenats d'un carboni a temperatura ambient o fins i tot inferior. Aquest es basa en la irradiació amb llum a la zona de l'ultraviolada llunyana ($\lambda < 200\text{nm}$) del metà en els espais confinats de materials porosos que contenen grups hidroxil interns, com ara les zeolites. D'aquesta manera, s'obtenen hidrocarburs lleugers i compostos oxigenats

d'un àtom de carboni. En aquest capítol descriurem que quan l'oxigen es troba present es pot aconseguir una selectivitat en la transformació de fins al 95% en la conversió del metà cap a compostos oxigenats d'un carboni, a un nivell de conversió superior al 10% en minuts. És més, l'energia requerida per assolir aquesta conversió s'estima al voltant de la meitat que consumeixen alguns processos industrials actualment en ús per convertir el metà en gas de síntesi. ^[27]

En el curs de la irradiació amb llum ultraviolada a la zona llunyana es va analitzar la composició de la fase gas i del sòlid a diferents temps d'irradiació per a cada un dels materials estudiats. La composició de la fase gas es va quantificar en base al contingut de nitrogen molecular inicial que es va considerar com a patró i que s'assumeix que roman inalterat i en concentració constant durant el procés.

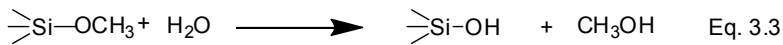
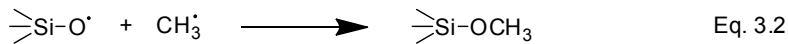
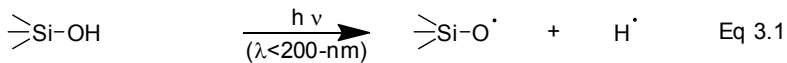
La composició de la fase sòlida es va determinar emprant com a substrat metà marcat isotòpicament amb ^{13}C i realitzant espectres de RMN de ^{13}C en estat sòlid per al fotocatalitzador després de la irradiació. En tots els casos l'espectroscòpia de RMN ^{13}C va mostrar la presència de metanol adsorbit i espècies metoxi en les superfícies del sòlid ($\delta = 47\text{-}61$ ppm) acompanyats de quantitats variables de la forma acetàlica del formaldehid (formol, $\delta = 90$ ppm) i àcid fòrmic ($\delta = 160$ ppm). A més, depenent de la presència o absència de l'oxigen en la reacció, es va observar igualment en el sòlid la formació d'età i altres alcans de pes molecular baix (vejeu les Figures 3.1 i 3.2)

Els experiments control en absència de qualsevol sòlid no hi van detectar cap fotoproducte, pel que podem concloure que, sota les nostres condicions de reacció, la contribució de la fotòlisi directa en fase gas a la generació de fotoproductes deu ser menyspreable.

3.2.1. Reaccions fotoquímiques implicades

El procés que descrivim en aquest capítol, per a l'activació del metà a temperatura ambient, està basat en la capacitat dels radicals hidroxils (i presumiblement d'altres radicals oxil) d'abstraure un àtom d'hidrogen d'un hidrocarbur, incloent el metà. No obstant això, per tal de millorar la selectivitat associada amb les reaccions hidroxil en fase gas, en aquest capítol, els radicals (hidr)oxils generats es troben localitzats en una superfície sòlida o en un espai confinat constituït pels microporus d'un sòlid. Esperem que, a diferència del que passa en fase gas, la restricció de la mobilitat d'aquests radicals desfavoreisca les reaccions consecutives. El procés que es descriu ací requereix la síntesi de materials sòlids amb una alta densitat de grups silanols interns i possiblement d'aigua coabsorbida. Quan aquests materials sòlids de gran àrea i que poden presentar porositat se sotmeten a irradiació amb llum ultraviolada llunyana (165 o 185 nm), es produeix un trencament homolític de l'enllaç OH i es genera un àtom d'hidrogen i un radical sililoxil a la superfície del material. Eventualment, si existeix aigua coabsorbida, aquest procés d'irradiació pot donar lloc a la generació de radicals hidroxil. La hipòtesi de partida ha estat que els radicals sililoxil enllaçats a la superfície poden ser capaços de generar radicals metil per abstracció d'un àtom d'hidrogen del metà o poden acoblar amb radicals metil per formar silil metil èters associats a la superfície. Aquests processos presenten una analogia amb els que se sap

que ocorren per reacció de radicals hidroxil lliures en fase gas. Les equacions 3.1 a 3.3 resumeixen els processos fotoquímics i radicalaris que poden ser originats en la fotòlisi de longitud d'ona de l'ultraviolat llunyà.



Mentre que els grups OH són transparents en el rang de longituds d'ona de l'ultraviolat i visible, aquests grups tenen un coeficient d'absorció elevat per les radiacions a la regió de l'ultraviolat llunyà on poden ser fotolitzats, produint-se el trencament homolític de l'enllaç O-H. Aquests grups OH es troben presents en les superfícies de gran nombre d'òxids inorgànics. Per tant, seria possible l'activació fotoquímica dels grups OH superficials per irradiació amb longituds d'ona inferiors als 200 nm (ultraviolat llunyà). Precedents en la literatura han descrit que la fotòlisi directa de l'aigua per irradiació amb llum UV de longitud d'ona inferior a 200 nm genera radicals hidroxil amb un rendiment quàntic proper a la unitat. ^[28] Tenint en compte aquesta alta eficiència, podem assumir que la fotòlisi dels grups silanols (Equació 3.1) hauria de passar igualment amb un alt rendiment quàntic.

En una prova experiment control preliminar per donar suport a la possibilitat de fotolitzar grups silanols, es va dur a terme la irradiació amb llum ultraviolada llunyana una zeolita Beta, detectant la formació d'una xicoteta quantitat d'hidrogen en la fase gas. L'aparició d'hidrogen constitueix una prova experimental a favor del trencament homolític de l'enllaç OH dels grups silanols per fotòlisi amb radiacions de l'UV llunyà.

3.2.2. Influència de la presència d'oxigen

La distribució de fotoproductes i la conversió del metà depenen considerablement de la presència en el medi d'oxigen. En les condicions d'irradiació emprades en aquest estudi, la quantitat d'oxigen es troba en excés respecte al metà convertit de manera que aquest gas no és el reactiu limitant en la formació de productes.

D'acord amb les equacions 3.1 a 3.3, el paper de l'oxigen podria ser l'atrapament d'un percentatge elevat dels radicals metil primaris generats per abstracció d'hidrogen al metà per part dels radicals silanoxil a la superfície. En presència d'oxigen aquests radicals metils formarien radicals metil-peroxil, els quals donarien lloc a una sèrie de processos que condueixen a la formació de metanol i altres reactius oxigenats. La sobreoxidació del metanol donaria lloc a formaldehid i l'àcid fòrmic, hi requerisca igualment la presència d'oxigen.

Quan la fotòlisi amb llum UV llunyana es porta a terme en absència d'oxigen en el nostre cas, una atmosfera que conté només metà i nitrogen, s'observen tres efectes diferents. En primer lloc, el percentatge de productes presents en la fase gas després de la fotòlisi augmenta significativament respecte a la situació anàloga en què l'oxigen està present. L'anàlisi de la fase gas indica la formació d'età, propà, i altres alcans de baix pes molecular com productes predominants. Les Taules 3.1 i 3.2 recullen els resultats de la fotòlisi

del metà amb llum UV llunyana en zeolites Beta en presència de nitrogen. Estes taules contenen els percentatges de metà inicial que ha estat convertit, de productes que es troben presents en la fase gas i la seva distribució en fase gas dependent de si la irradiació es duia a terme amb 165 o amb 185 nm.

Taula 3.1. Dades d'activitat i distribució de productes observada en la fotòlisi de metà a 165 nm ó 185 nm i temperatura ambient sobre una mostra de zeolita Beta comercial en presència de nitrogen.^[a]

Temps (h)	165nm				185 nm					
	1	2.5	5	11	0.083	0.5	1	2.5	5	11
Conversió total(%)	1.5	1.7	1.8	2.3	0.6	0.6	1.1	3.6	5	6.3
Balanç molar (%)	>99	83	95	93	>99	>99	>99	>99	>99	86
Conversió de CH ₄ en fase gas ^[b]	0.3	0.3	0.3	1.1	0.03	0.3	1.1	1.3	1.7	3.1
Conversió de CH ₄ en la fase sòlida ^[c]	1.2	1.4	1.5	1.2	0.58	0.3	0.54	2.2	3.1	3.2
Productes en la fase gas ^[c]										
Hidrogen	69	63	63	67	100	51.4	56.4	60.7	69.8	53.8
CO ₂ ^[e]	<0.5	2	7	3	-- ^[e]	11	22.9	15.6	10.2	3.2
Metanol	-- ^[e]	<0.5 ^[e]	<0.5	<0.5	-- ^[e]	-- ^[e]	-- ^[e]	0.7	0.4	5.4
Etanol	-- ^[e]	-- ^[e]	2	0.5	-- ^[e]	-- ^[e]	-- ^[e]	1.6	0.7	26.3
Età	31	27	28	25	-- ^[e]	37.5	17.3	13.8	13.1	11.1

[a] Condicions d'irradiació: volum reactor 116 ml, temperatura ambient, barreja de CH₄ (35% vol), N₂ (65% vol).

[b] Determinat per cromatografia de gasos, emprant N₂ com a patró.

[c] Determinat per anàlisi químic de combustió.

[d] Percentatge de CH₄ convertit present en la fase gas.

[e] Originat per una quantitat residual d'oxigen present en el sistema.

[f] Per sota del límit de detecció.

Taula 3.2. Dades d'activitat i distribució de productes observats en la fotòlisi de l' CH_4 sobre una mostra de zeolita Beta comercial en presència d'oxigen en ser irradiats a 165 nm o a 185 nm i temperatura ambient.^[a]

Temps (h)	165 nm.			185 nm.			
	1	2.5	11	0.083	1	2.5	11
Conversió total(%)	1.7	5.4	5.9	2.	3.95	2.23	13.0
Balanç molar (%)	>99	91.0	91.9	97.6	75.15	41.4	36.01
Conversió de CH_4 en fase gas ^[b]	0.1	2.5	1.7	0.01	0.2	0.1	0.8
Conversió de CH_4 en la fase sòlida ^[c]	1.7	2.9	4.2	2	3.7	2.1	13.1
%C	0.8	1.1	1.7	0.87	1.5	0.8	4.1
	Productes en la fase gas (%) ^[d]			Productes en la fase gas (%) ^[d]			
Hidrogen	37.6	81.0	16.2	50.4	13.5	42	35.7
CO_2 ^[e]	--[e]	8.5	13.0	49.57	24.61	26.55	1.6
Metanol	--[e]	0.1	4.2	--[e]	57.33	20.76	2.4
Etanol	--[e]	0.0	1.2	--[e]	--[e]	--[e]	--[e]
Età	18.5	10.4	58.7	--[e]	2.25	10.60	44.8

[a] Condicions d'irradiació: volum del reactor 300 ml, temperatura ambient, barreja de CH_4 (25% vol), N_2 (55% vol) O_2 (20% vol).

[b] Determinat per cromatografia de gasos, emprant N_2 com a patró.

[c] Determinat per anàlisi químic de combustió.

[d] Percentatge de CH_4 convertit present en la fase gas.

[e] Originat per una xicoteta quantitat residual d'oxigen present en el sistema.

[f] Per sota del límit de detecció.

La segona diferència principal quan la irradiació es va fer en absència d'oxigen com a agent d'atrapament dels radicals metil generats durant la fotòlisi amb radiació UV llunyà va ser que el material sòlid contingué adsorbit hidrocarburs de baix pes molecular, com es posa de manifest mitjançant espectroscòpia RMN ^{13}C en angle màgic usant CH_4 marcat isotòpicament amb ^{13}C com a substrat. Com a exemple la Figura 3.1 i la Figura 3.2 proporcionen una comparació dels espectres de RMN de ^{13}C en estat sòlid, registrats per a una mostra de zeolita Beta comercial que ha estat sotmesa a irradiació durant

1h a 165 o 185 nm, respectivament en presència de $^{13}\text{CH}_4$ i en absència o presència de O_2 . Alguns pics a la regió de camp alt corresponen a alcans de baix pes molecular i estan presents en els experiments duts a terme sota N_2 , però estan absents en la irradiació sota atmosfera d' O_2 . Com a resultat de la formació d'alcans de baix pes molecular, la selectivitat del metà cap a productes oxigenats d'un carboni disminueix sensiblement.

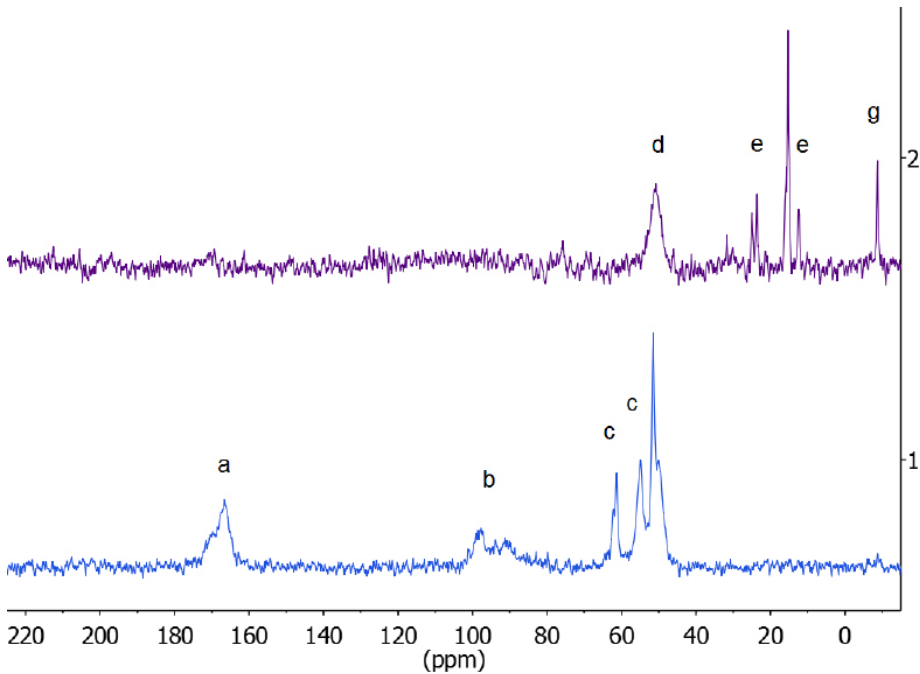


Figura 3.1. Espectre de RMN del ^{13}C en angle màgic registrat per a una zeolita Beta comercial després de ser irradiada en contacte amb metà. Condicions d'irradiació: **1)** Irradiació a 165 nm i temperatura ambient d'una barreja de CH_4 (25% vol), N_2 (55% vol) i O_2 (20% vol). **2)** Irradiació a 165 nm i temperatura ambient d'una barreja de CH_4 i N_2 (65%) durant 1 h. Els pics indicats amb les lletres a-g són assignats a àcid fòrmic, acetals de formaldehid, grups metoxils, metanol fisisorbid, n-butà, propà i metà, respectivament.

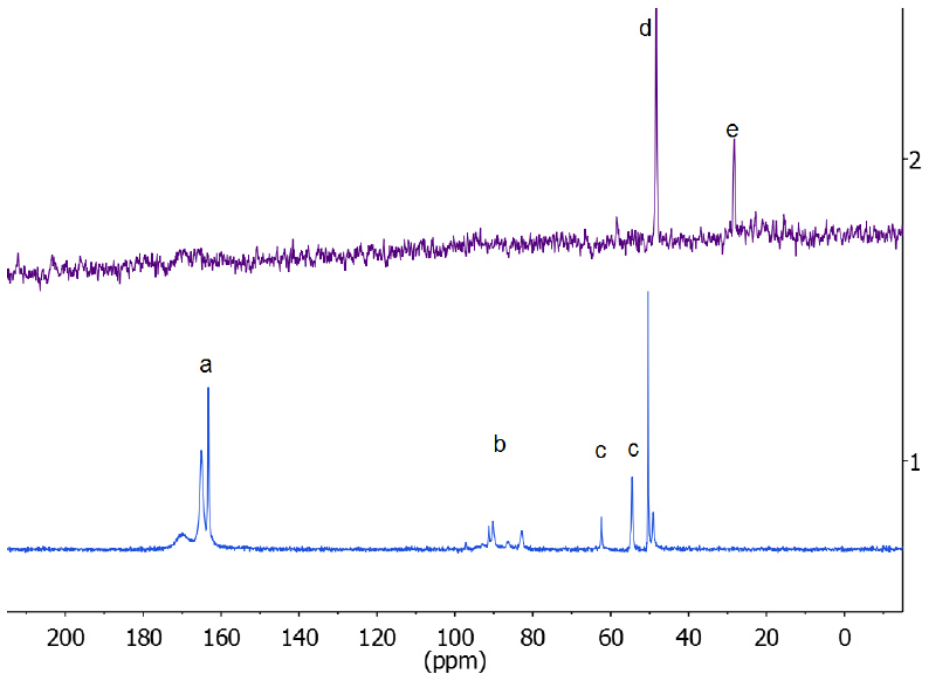


Figura 3.2. Espectre de RMN de ^{13}C d'angle màgic registrat per a una mostra de zeolita Beta comercial després de la seva irradiació en presència de metà marcat isotòpicament. Condicions d'irradiació: **1)** Irradiació a 185nm i temperatura ambient d'una barreja de $^{13}\text{CH}_4$ (25% vol), N_2 (55% vol) i O_2 (20% vol). **2)** Irradiació a 185 nm i temperatura ambient en una barreja de $^{13}\text{CH}_4$ (25%) i N_2 (75%) durant 1 h. Els pics marcats amb les lletres a-e són assignats a àcid fòrmic, acetals de formaldehid, grups metoxi, metanol físisorbid i età, respectivament.

La tercera diferència important entre les irradiacions en absència o presència de O_2 és la distribució dels productes oxigenats d'un carboni. En absència d'oxigen, els únics compostos oxigenats que són detectables per espectroscòpia de RMN de ^{13}C han estat metanol absorbit i metoxisilans. En particular espècies de formaldehid i àcid fòrmic, les quals s'observen a la fotòlisi en presència d' O_2 , no apareixen quan la irradiació es porta a terme sota N_2 . Aquest resultat demostra que aquests compostos o bé deriven del hidroperòxid de metil o s'originen per oxidació aeròbica del metanol i metoxisilans. Com que la formació del metanol a partir del metà, la formació de formaldehid a partir del metanol i la formació d'àcid fòrmic a partir de formaldehid redueix

gradualment la calor de combustió i la densitat d'energia del compost, seria preferible des del punt de vista d'aplicació com a combustible poder aturar el procés en l'estat d'hidrocarburs i metanol, per tal de mantenir el màxim possible contingut energètic dels productes derivats de la transformació del metà. Des d'aquest punt de vista, la fotòlisi amb llum UV llunyana sota nitrogen podria ser avantatjosa ja que alcans de baix punt molecular poden ser fàcilment separables de la mostra de reacció.

Pel que fa a la longitud d'ona de la irradiació, encara que la selectivitat i la distribució de productes van ser molt similars en els dos casos (165 o 185 nm), es va trobar que el llum de 185 nm era més eficient i promovia majors conversions en temps més curts i amb un consum d'energia menor que quan la fotòlisi es duia a terme emprant el sistema de 165 nm. Els precedents en la bibliografia química han estimat que el rendiment quàntic de la ruptura homolítica de l'enllaç OH en aigua utilitzant fotons en la regió de l'ultraviolat profund és essencialment la unitat, i el mateix es pot assumir aquí tant per a la fotòlisi amb longitud d'ona de 165 com 185 nm. Per tant, les diferències observades en el nostre cas per ambdues llums haurien de reflectir diferències en el disseny dels sistemes i les potències dels llums a diferències reals en rendiments quàntics.

3.2.3. Consum d'energia en la conversió de CH₄ per fotòlisi amb llum UV llunyana

Atés que els processos de fotòlisi ocorren en la superfície d'un sòlid, podria ser que, a mesura que la reacció progressa, un percentatge significatiu d'aquesta superfície fóra bloquejada per atrapament de grups metil (Equació 3.3.). La conseqüència de la disminució de la població dels grups hidroxil superficials que es reflecteix en el perfil temporal de la conversió és que l'energia consumida per mol de CH₄ convertit augmenta a mesura que la conversió també augmenta. Aquesta correlació és de la major activitat de la superfície del sòlid inicial, comparada amb les superfícies de sòlid que han anat augmentat gradualment la densitat de productes sobre ella.

Una alta eficiència en el procés requereix que tots els fotons que entrin en el sistema es troben amb un grup hidroxil, de manera que s'hauria de produir el trencament homolític de l'enllaç OH i la generació de radicals sililoxil. El procés de trencament homolític de l'enllaç OH es considera que en principi té un rendiment quàntic proper a la unitat, ja que aquesta és l'eficiència de la ruptura homolítica de l'enllaç OH de l'aigua amb llum UV llunyana.^[27]

A més cal considerar que una alta població de grups hidroxil és avantatjosa pel fet que aquests poden ser convertits en grups metoxils o en metanol fisisorbid. Per tant és interessant estudiar la influència que la quantitat de zeolita present al fotorreactor exerceix sobre la conversió del

metà i el consum d'energia. Aquest estudi assumeix que un augment en el pes de zeolita emprada en la irradiació és proporcional a un augment en la població de grups hidroxil superficials exposats a la llum UV fins arribar a un valor màxim. D'acord amb aquestes hipòtesis la Figura 3.3 mostra un gràfic de la conversió del metà i el consum d'energia per mol de metà convertit en funció de la massa de zeolita Beta present al fotoreactor.

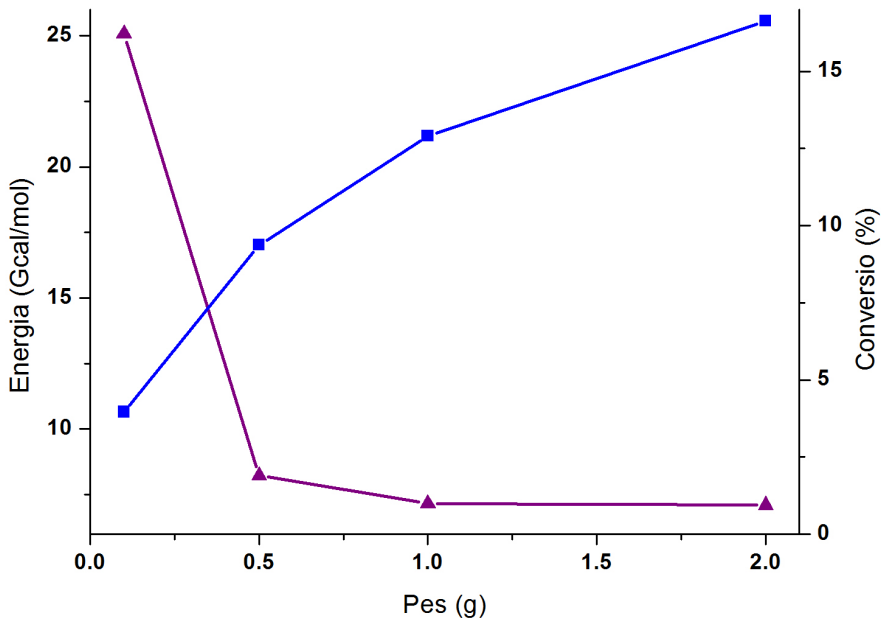


Figura 3.3. Gràfics de la influència del pes de la zeolita comercial Beta sobre la conversió del CH_4 i sobre l'energia consumida per mol de metà consumit. Les condicions d'irradiació varen ser: longitud d'ona 185 nm, volum del reactor 300 ml, temperatura ambient, barreja inicial CH_4 (25% vol), O_2 (20% vol) i N_2 (55% vol) durant 1h.

Com es pot veure a la Figura 3.3, per al mateix rang de massa estudiat entre 0.1 i 2 g per un temps d'irradiació constant d'1h, la conversió de metà augmenta notablement, fins a 4 vegades, a mesura que la massa de zeolita augmenta. Es va aconseguir una conversió màxima a 1h del 16.5% quan es

van utilitzar 2 g de zeolita Beta. La influència positiva de la quantitat de sòlid es reflecteix igualment en la disminució de l'energia consumida per mol de CH_4 convertit, que es redueix a menys de la meitat quan la quantitat de zeolita emprada va ser superior a 1g. A la Taula 3.3 es poden veure les dades obtingudes per a la variació de la massa estudiada a un temps d'irradiació de 5 minuts. De les dades presentades en la Taula 3.3 cal destacar que es poden aconseguir conversions superiors al 13% en només 1 h d'irradiació emprant la llum de 185 nm amb selectivitats cap a productes oxigenats superiors al 99%.

Taula 3.3 Conversió del metà i altres dades catalítics en funció de la quantitat de zeolita Beta 811 comercial emprada com a catalitzador en la fotòlisi a temperatura ambient amb llum de 185 nm del metà en presència d' O_2 (20% volum), mesurats als 5 min d'irradiació.^[a]

Massa fotocatalitzador (g)	0.1	1	2	1 ^[c]
Conversió total (%) ^[b]	1.8	3.9	6.20	13
Productes en la fase gas (%) (menys que l'1% total)				
C_2	--	--	--	32.15
H_2	100	100	100	53.12
CH_3OH	--	--	--	--
Productes en la fase sòlida (%) (al voltant del 99% del total)				
Àcid fòrmic	23.9	25.4	17.7	36
Formaldehid	25.8	24.3	25.8	22.5
Metanol	50.2	50.3	56.5	40.5

[a] Condicions d'irradiació: volum reactor 300 ml, longitud d'ona 185 nm, temperatura ambient, barreja de CH_4 (25% vol), N_2 (55% vol) i O_2 (20% vol).

[b] Balaç molar superior al 90%

[c] Després d'irradiar 1h.

3.2.4. Naturalesa del sòlid inorgànic

Per tal de demostrar la possibilitat de dur a terme la funcionalització del metà per fotòlisi amb llum Ultraviolada a la zona llunyana d'un sòlid es va estudiar el comportament de sis zeolites seleccionades en una atmosfera que contenia metà. La sèrie de zeolites triades inclouen dues estructures diferents, una amb mida de porus mitjà i una altra amb una mida de porus gran, contenint o no alumini en la xarxa cristal·lina i on es va variar la població de grups silanols interns. A efectes de comparació es va triar com a material de referència una sílice amorfa no porosa.

Es va avaluar l'activitat i selectivitat d'aquests materials en la funcionalització del metà mitjançant el procés fotoquímic, per donar lloc a compostos oxigenats d'un carboni. Les característiques de les diferents zeolites utilitzades en aquesta primera part de l'estudi es mostren a la Taula 3.4. Les mostres de zeolita Beta en aquesta Taula 3.4 es denoten indicant la presència o absència d'alumini en el reticle cristal·lí i la naturalesa de l'agent de mineralització.^[29] Convé indicar que la zeolita Beta amb mida de porus gran constituït per 12 àtoms d'oxigen ha estat sintetitzada utilitzant dos agents mineralitzants diferents, com ara l' OH^- i el F. La zeolita Beta sintetitzada en mig F és considerablement més cristal·lina que la sintetitzada utilitzant hidròxid com a agent mineralitzant. Aquesta major cristal·linitat és en un menor nombre de grups hidroxil superficials, tal com es dedueix de

la comparació dels espectres de RMN ^{29}Si en estat sòlid (Figura 3.4) de les dues mostres. Un segon tipus de grups hidroxil diferents dels silanols són els hidroxil àcids ponts del tipus $\equiv\text{Al}(\text{OH})\text{Si}\equiv$ que estan igualment presents en la mostra de zeolita Beta sintetitzada en mig OH^- , en posseir aquesta Al^{+3} en posicions de xarxa (veure Figura 3.5). Amb els materials indicats a la Taula 3.5 es pot discutir el paper que la porositat i la mida de la cavitat, el nombre de centres actius (població de grups hidroxil) així com l'impacte que els diferents tipus d'OH (grups silanols OH àcids ponts) juguen en l'activitat i selectivitat dels fotocatalitzadors per a la transformació del metà per irradiació amb llum de longituds d'ona a la zona d'ultraviolat llunyà.

Experiments control demostren que en absència de qualsevol sòlid el metà no pateix cap conversió quan aquest alcà s'irradia amb llum Ultraviolada llunyana en una càmera saturada amb vapor d'aigua.

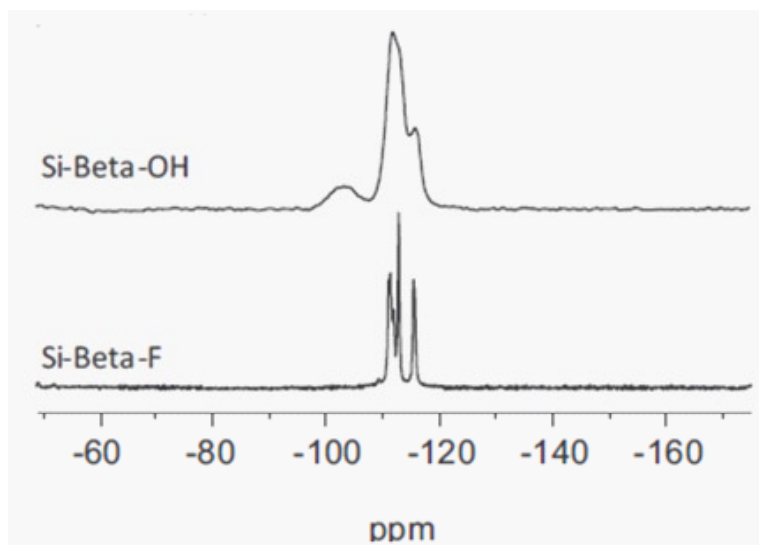


Figura 3.4. Espectre de RMN ^{29}Si corresponent a les zeolites Si-beta-OH i Si-beta-F. L'estudi sobre la influència de la naturalesa del sòlid en la conversió del CH_4 amb llum UV llunyana es va ampliar a altres zeolites i aluminosilicats.

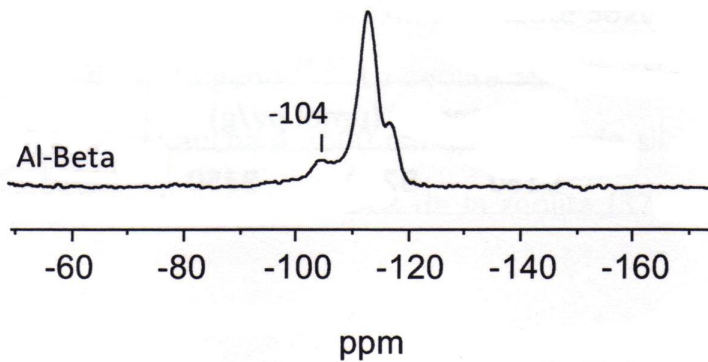


Figura 3.5. Espectre de RMN ^{29}Si corresponent a la zeolita Al-beta. L'estudi sobre la influència de la naturalesa del sòlid en la conversió del CH_4 amb llum UV llunyana es va ampliar a altres zeolites i aluminosilicats.

Taula 3.4 Dades analítiques i propietats texturals de les zeolites i la sílice emprades en aquest capítol.

Zeolita	Si/Al	Grandària de porus (Å)	Àrea superficial (m^2/g)	Volum de porus (cm^3/g)	Població de grups silanols ^[a]
Silica	∞	Sense microporus		--	100
Silicalite	∞	5.5×5.1	386	0.20	10
Beta (Si,F)	∞		481	0.22	20
Beta (Al, F)	22		503	0.23	22
Beta (Si,OH)	∞	7.1×6.6	490	0.22	33
Beta (Al, OH)	22		540	0.24	30
Beta comercial	12.5		607	0.17	31

[a] Població relativa dels grups silanos

Quan experiments anàlegs tenen lloc en presència de zeolites, tant en absència com en presència d'oxigen, la formació d'alcans lleugers i hidrogen en la fase gas és detectable. La diferència entre la irradiació en presència d'oxigen respecte a la que es porta a terme en absència d'aquest gas és la reducció del percentatge d'hidrocarburs lleugers, amb el consegüent augment en el percentatge de formació de metanol i compostos oxigenats C1 d'un carboni que té lloc quan la irradiació es fa en presència d'oxigen.

A més dels productes que s'observen en la fase gas, una quantitat important de fotoproductes es troben igualment presents adsorbits en el sòlid, la quantitat de productes en la fase gas freqüentment és molt baixa comparada amb la matèria orgànica absorbida en el sòlid. La Taula 3.4 resumeix les dades texturals determinades en la fotòlisi amb llum ultraviolada llunyana.

La quantitat total de matèria orgànica adsorbida en el catalitzador després de la irradiació en presència d'oxigen es va determinar mitjançant anàlisi elemental de combustió. La naturalesa dels fotoproductes adsorbits a la fase sòlida es va estudiar mitjançant espectroscòpia de RMN ^{13}C en estat sòlid utilitzant CH_4 ^{13}C com a substrat. Un exemple representatiu de la sèrie d'espectres de RMN ^{13}C registrats per als sòlids després de la seva irradiació en presència d'oxigen es mostra a la Figura 3.6. Com es pot observar a la figura, en presència d'oxigen, els espectres de RMN ^{13}C presenten senyals corresponents a metanol fisisorbid (48 ppm) grups metoxi (54, 58 ppm) així com el dimetil acetal del formaldehid (97-99 ppm) i àcid fòrmic (168-175 ppm). La presència de metanol adsorbid i grups metoxisilil dóna suport a la proposta mecanística basada en les equacions 3.1 i 3.2. És digne de destacar que els espectres de RMN de ^{13}C en presència d'oxigen revelen l'absència d'età i alcans lleugers adsorbits en el sòlid.

Espectroscòpia de RMN ^{13}C de correlació heteronuclear bidimensional 2D confirma que els pics entre 167 i 169 ppm assignats a àcid fòrmic no estan associats a cap grup metil. D'altra banda, el fet que els pics al voltant

de 55 ppm corresponen a grups metil, es confirmà registrant els espectres de RMN ^{13}C propers a la zona de resonància en els protons i observant el desdoblament d'aquestes senyals en quartets causa del acoblament residual amb tres protons. Així mateix l'espectroscòpia de RMN ^{13}C prova clarament que en presència d'oxigen la selectivitat cap a metanol i altres compostos oxigenats està al voltant 99% per conversions de metà al voltant del 10%. Aquest valor de selectivitat és destacable i no té precedent en la bibliografia química. D'acord amb la formació de compostos oxigenats, el percentatge d'oxigen en fase gas disminueix gradualment des del valor inicial del 8% al 6% final, indicant que un percentatge d'oxigen ha estat consumit durant la irradiació.

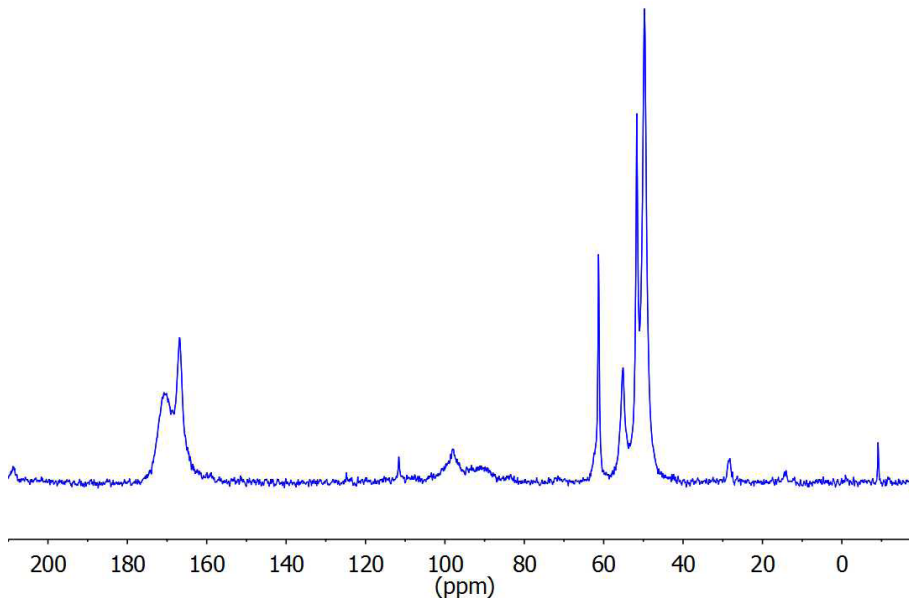


Figura 3.6. Espectre de RMN ^{13}C registrat en estat sòlid mitjançant gir amb angle màgic per la zeolita Beta(Al, F) després de ser irradiada durant 1 h amb llum de 165 nm a temperatura ambient en presència de $^{13}\text{CH}_4$ (25% vol), N_2 (55% vol) i d' O_2 (20% vol).

L'avantatge d'utilitzar sòlids microporosos com són les zeolites davant d'altres sòlids que no tenen porositat es dedueix clarament de la comparació dels resultats aconseguits en la fotòlisi en presència de sílice, on s'observa una conversió menor, tot i que la quantitat de grups silanols és molt més gran en aquesta sílice amorfa. Pel que fa a la influència de la composició de la zeolita i la presència d'alumini a la xarxa a la selectivitat, l'espectroscòpia de RMN ^{13}C indica que la presència d'alumini a la xarxa afavoreix la sobreoxidació del metanol a formaldehid i àcid fòrmic, mentre que zeolites purament sílice exhibeixen una major selectivitat cap al metanol per valors de conversió de metà similars.

D'acord amb el mecanisme de reacció proposat a les equacions 3.1 a 3.3, sembla que el major nombre de grups silanols interns en els porus de la zeolita afavoreix una major activitat del material per a la transformació del metà en les condicions d'irradiació. Aquesta conclusió es pot deduir dels resultats mostrats a la Taula 3.5, on la conversió del metà segueix l'ordre zeolita Beta (Si,OH) < Beta (Al,OH) < Beta (Al, F) < Beta (Si, F). Aquest ordre està d'acord amb la densitat relativa de grups silanols interns en la mostra. Per tant, podem concloure que, pel que fa al catalitzador sòlid, materials microporosos semblen els més adequats produint conversions majors que la sílice amorfa. Entre les zeolites com més gran és el nombre de grups silanols interns, major és l'activitat catalítica. D'acord amb aquesta tendència, la conversió del metà podria ser incrementada, augmentant la relació zeolita/ CH_4 fins a un punt en el qual tots els fotons que entren a la cambra d'irradiació siguin absorbits per la zeolita.

Un punt digne de ser estudiat va ser determinar la influència que la quantitat d'aigua co-adsorbida pot tenir en la distribució de productes formats en la fotòlisi del metà per llum ultraviolada llunyana sobre zeolites. Atés que les zeolites en general, adsorbeixen major quantitat d'aigua quan més gran és el nombre de grups silanols, vam dur a terme la irradiació amb mostres de zeolites Beta (Si, OH) hidratades en equilibri amb l'ambient. Per tal de discutir la influència de l'aigua co-adsorbida es van fer experiments

Taula 3.5. Dades d'activitat i distribució de productes observats després de 5 minuts de fotòlisi a temperatura ambient amb llum de 185 nm d'una barreja de CH₄ (25% vol) O₂ (20% vol) i N₂ (55% vol). en presència de silicats.

Sòlid	Silica gel	Silicalita	Beta (Si F)	Beta (Al F)	Beta (Si OH)	Beta (Al OH)	Sense catalitzador
Conversió total (%) ^[a]	0.50	0.85	0.86	1.63	2.01	1.66	0.49 ^[b]
Percentatge a la fase sòlida	82	91	99	>99	>99	98	0
Productes en la fase gas (%)							
C ₂	54.2	53.3	--	--	--	84.2	73.5
H ₂	29.1	8.9	20.7	100	100	15.8	3.8
CH ₃ OH	--	37.8	79.3	--	--	--	5.1
Productes en la fase sòlida (%)							
Àcid fòrmic	19.6	15.9	23.8	25.8	21.2	16.4	23.9
Formaldehid	28.3	37.6	25.5	24.4	30.8	28.7	25.8
Metanol	52.1	46.5	50.7	49.8	48.0	54.9	50.3

[a] La quantitat inicial de metà en aquests experiments fou de 3.7 milimols.

[b] Balanç molar del 85%.

paral·lels en els quals vam emprar la zeolita Beta (Si, OH) en la seva forma hidratada o després de la seva deshidratació tèrmica.

Encara que vam observar alguna variació en la proporció de productes adsorbits a la zeolita, els resultats que obtindrem permeten concloure que el contingut d'aigua en la zeolita en els nivells en què es va estudiar no és rellevant en la conversió del metà. Per al càlcul del TOF hem suposat un valor mig de grups hidroxils als nostres materials de 0.2 mmol/gram material. Amb aquest valor, per a la zeolita Beta (Si OH), obtenim un valor de TOF de 17.9 s⁻¹.

En la majoria d'experiments duts a terme en presència d'oxigen, els fotoproductes adsorbits en el catalitzador sòlid corresponien a més del 99% del metà transformat. L'anàlisi elemental de combustió s'utilitzà per a determinar el contingut en carboni de les oblees de zeolita i mostrà que el

contingut de carboni varia igualment depenent de l'estructura de la zeolita, la longitud d'ona d'irradiació i del temps d'exposició a la llum UV llunyana. A més vam trobar que la conversió de metà augmenta amb la quantitat de fotocatalitzador present al fotoreactor. Els experiments de control consistents en la irradiació del CH_4 en presència d'una atmosfera d' O_2 saturada amb humitat a 185 nm mostren conversions no significatives, reforçant d'aquesta manera la hipòtesi que els grups silanols són els responsables de promoure la conversió del metà.

Altres materials que han estat investigats per a demostrar l'aplicabilitat de la reacció es mostren a la Taula 3.6, al mateix temps que proporciona informació analítica i textural útil dels mateixos. La Taula 3.4 resumeix igualment els resultats aconseguits en la fotòlisi del metà per a cada un dels sòlids estudiats. En aquesta llista addicional s'incloula ZSM-5 de porus mitjà amb diverses relacions Si-Al. La zeolita ZSM-5 és una zeolita amb porus de 10 membres el sistema de microporus està definit per dos tipus de canals independents que es creuen perpendicularment l'un a l'altre.^[30] Un tipus de canals té una forma oval de dimensions $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}^2$ i transcorren al llarg de l'eix z del cristall. El segon sistema de canals està constituït per porus circulars al voltant 5.6 \AA de diàmetre que canvien de direcció amb cada encreuament amb els canals perpendiculars definint una trajectòria en ziga-zaga. Comparat amb la zeolita Beta, la zeolita ZSM-5 posseeix menors dimensions de microporus, tot i que encara són de suficient grandària, com per absorbir metà i els seus derivats. Les menors dimensions dels canals podrien, d'altra banda, ser responsables d'un major efecte de confinament del procés radicalari en cadena.

Taula 3.6. Dades d'activitat i distribució de productes per a zeolites i materials mesoporosos o laminars mesurats després de 5 minuts d'irradiació en presència de CH₄ (25% vol) O₂ (20% vol) i N₂ (55% vol). Les reaccions es van dur a terme amb llum de 185 nm.

	ZSM5				MCM-41		ITQ-2		ITQ-6		TiO ₂ P25
Si/Al	17.5	26.5	37.5	140	13	∞	25	∞	25	∞	--
Conversió total (%)	1.82	1.37	1.71	1.76	1.63	1.11	0.97	1.48	1.85	1.55	0.86
Balanç molar (%)	95	97	98	93	94	92	93	92	>99	>99	94
Conversió de CH ₄ en fase gas ^[a]	0.08	0.05	0.06	0.09	0.01	0.01	0.36	0.46	0.45	0.60	0.70
Conversió de CH ₄ en la fase sòlida ^[b]	1.80	1.37	1.70	1.76	1.62	1.10	0.61	1.02	0.42	0.94	0.16
Productes en la fase gas ^[c]											
Hidrogen	21.1	89.5	85.5	83.4	100	19.8	12.1	10.7	10.7	10.4	19.3
CO ₂ ^[d]	78.9	10.5	14.5	16.6	-- ^[e]	74.5	19.6	19.4	16.7	11.1	79.5
Metanol	-- ^[e]	-- ^[e]	-- ^[e]	-- ^[e]	-- ^[e]	5.7	1.6	0.7	-- ^[e]	1,6	-- ^[e]

[a] Determinat per cromatografia de gasos utilitzant N₂ com a referència.

[b] Determinat mitjançant anàlisi elemental de combustió.

[c] Percentatge respecte al CH₄ convertit en fase gas.

[d] A causa de la presència d'una quantitat residual d'O₂.

[e] Per sota del límit de detecció.

A més de la zeolita ZSM-5 es van assajar materials zeolítics laminars, com ara la ITQ-2^[31] i la ITQ-6,^[32, 31] les quals exhibeixen una elevada àrea superficial, principalment externa i una baixa microporositat, pel que haurien d'exhibir un baix efecte de confinament.

Una situació intermèdia pel que fa a les dimensions de la cavitat de reacció hauria de tenir lloc en aluminosilicats mesoporosos del tipus MCM-41. L'estructura porosa del material MCM-41 està composta d'una sèrie de canals paral·lels al voltant a 3.8 nm de diàmetre. Les dues mostres de MCM-41 aquí assajades difereixen en la presència o absència d'Al a la xarxa. El material MCM-41 té una alta població de grups silanols, però a

causa de les majors dimensions de porus pel que fa a zeolites ha d'exhibir una baixa restricció a la mobilitat dels radicals implicats en la reacció. La llista de materials assajats inclou igualment una mostra de TiO_2 comercial (P25) que no conté micro o mesoporus i que posseeix un àrea superficial molt menor que la resta de materials. El TiO_2 P25 és un dels fotocatalitzadors més àmpliament usats i se sap que per irradiació amb longituds d'ona menors de 400 nm en presència d' O_2 pot donar lloc a l'oxidació d'un gran nombre de compostos orgànics. D'acord amb el paper proposat per als grups hidroxil superficials i la baixa àrea superficial del TiO_2 P25, la conversió de CH_4 sobre aquest semiconductor va ser la més baixa de totes les mostres avaluades i els baixos percentatges de conversió corresponen gairebé completament a productes presents a la fase gas, sent menyspreable la presència de compostos orgànics en el sòlid. Una situació intermèdia va ser observada per als sòlids ITQ-2 i ITQ-6 provinents de la deslaminació de precursors zeolítics, per als quals els productes en la fase gas i aquells que estaven adsorbits sobre el sòlid contribueixen en percentatges similars.

Aquests resultats són compatibles amb l'anomenat efecte de confinament en microporus, el qual és responsable d'augmentar la selectivitat de fotoproductes a les reaccions fotocatalítiques a l'interior de microporus que fa a les reaccions anàlogues dutes a terme en fase gas. Les dades experimentals mostren que la naturalesa del sòlid no només influeix en la proporció de productes en fase gas sinó també en la distribució. És interessant destacar que en el cas de la fotòlisi en presència de TiO_2 P25, el principal component en fase gas va ser el CO_2 . Una situació oposada es va observar en el cas de la zeolita ZSM-5 tant amb relació Si/Al 37.5 com 140 per a les quals el percentatge de productes en fase gas va ser baix, sent el H_2 el principal component en aquesta fase. En general vam observar que quan l'atmosfera inicial té oxigen, a igualtat de nivell de conversió, la presència d'Al en la zeolita augmenta la reacció d'oxidació del metanol a formaldehid i àcid fòrmic. La Figura 3.7 mostra alguns espectres de RMN ^{13}C en estat sòlid representatius d'aquesta oxidació.

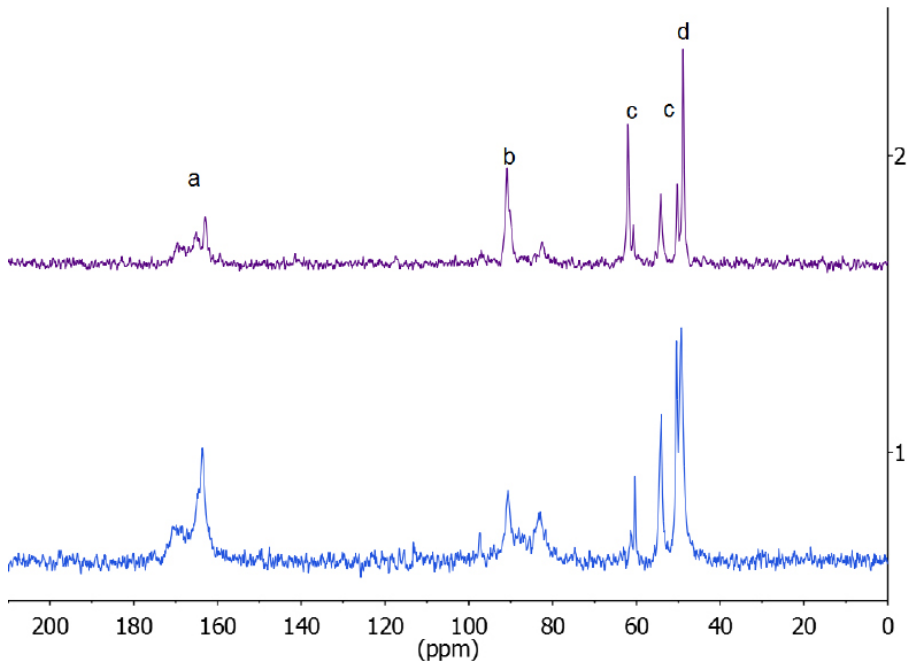


Figura 3.7. Espectres de RMN ^{13}C en estat sòlid registrat per a **1**) zeolita ZSM-5 (Si/Al 37.5) i **2**) zeolita deslaminada ITQ-2. Condicions d'irradiació: Llum 185 nm a temperatura ambient d'una barreja de CH_4 (25% vol), N_2 (55% vol) i O_2 (20% vol) durant 5 minuts. Els pics indicats com a-d corresponen a àcid fòrmic, formaldehid, grups metoxils, metanol fisisorbid, respectivament.

Un punt a considerar en futurs estudis és la possibilitat de que traces de metalls de transició presents en les zeolites comercials puguen jugar un paper en el mecanisme de reacció. S'ha descrit que totes les zeolites comercials contenen quantitats detectables de Fe i Cu. Aquests metalls presents a nivells d'impureses juguen un paper determinant en l'oxidació d' H_2O_2 .^[33] Es molt possible que també al nostre cas les zeolites continguin aquests i altres metalls, ja que son molt abundants i estan àmpliament distribuïts a nivell de traces. Aquests metalls poden participar com centres generadors de radicals influent al procés fotoquímic.

És conegut que sòlids que contenen ions Fe^{2+} , Mn^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , i altres metalls son capaços de descomposar peròxids i H_2O_2 formant productes d'oxidació que depenen de les condicions deriven de la generació de radicals hidroxils o oxometalls.^[34] En el nostre cas es bastant probable que, en les condicions d'irradiació amb longituds d'ona d'UV llunyana i en presència d'oxigen es gènere una quantitat estacionària d' H_2O_2 , hidroperòxids i peròxids orgànics. Aquesta quantitat ha de ser baixa, ja que igual que l'aigua en forma de vapor pateix fotocatàlisi també la patirien els peròxids o hidroperòxids descomposant-se alhora que es formen, podent arribar a una concentració estacionària baixa. Anàlisi de la fase gas mitjançant el mètode colorimètric basat en TiO^{2+} en medi àcid mesurat a 400 nm no detecta la formació de cap espècie. Per altra banda la quantitat de metalls de transició que pot haver en els materials emprats és també baixa. No obstant, seria necessari realitzar estudis addicionals per a poder aprofundir en el paper que els peròxids o impureses metàl·liques poden jugar en la reacció.

Basats en la caracterització dels productes de reacció és possible dissenyar un cicle en dues etapes consistent en: (a) irradiació del metà sobre zeolita per formar espècies oxigenades, i (b) desorció d'aquests compostos oxigenats formats en la fotòlisi i regeneració del sòlid. Per tal d'aportar dades sobre la possibilitat d'operació d'un procés en dues etapes com el proposat, la zeolita Beta (Si, OH) va ser sotmesa a 2 cicles; cada un d'ells implicava la fotòlisi en atmosfera de metà/aire, seguida d'un rentat del sòlid amb aigua, per eliminar els fotoproductes adsorbits. Un resum dels espectres de RMN ^{13}C en estat sòlid registrats en aquesta sèrie de tres experiments consecutius d'irradiació/desorció es mostren a la Figura 3.8. Com es pot veure en aquesta figura, la fase aquosa provinent dels rentats de la zeolita Beta (Al, OH) clarament conté metanol, formol i àcid fòrmic (espectres b y e, a la Figura 3.8), mentre que els sòlids resultants de l'extracció es troben gairebé lliures de compostos orgànics (espectres c i f, a la Figura 3.8). A més, aquests experiments també indiquen que la zeolita pot ser reutilitzada sense que s'observen canvis significatius en el comportament del material.

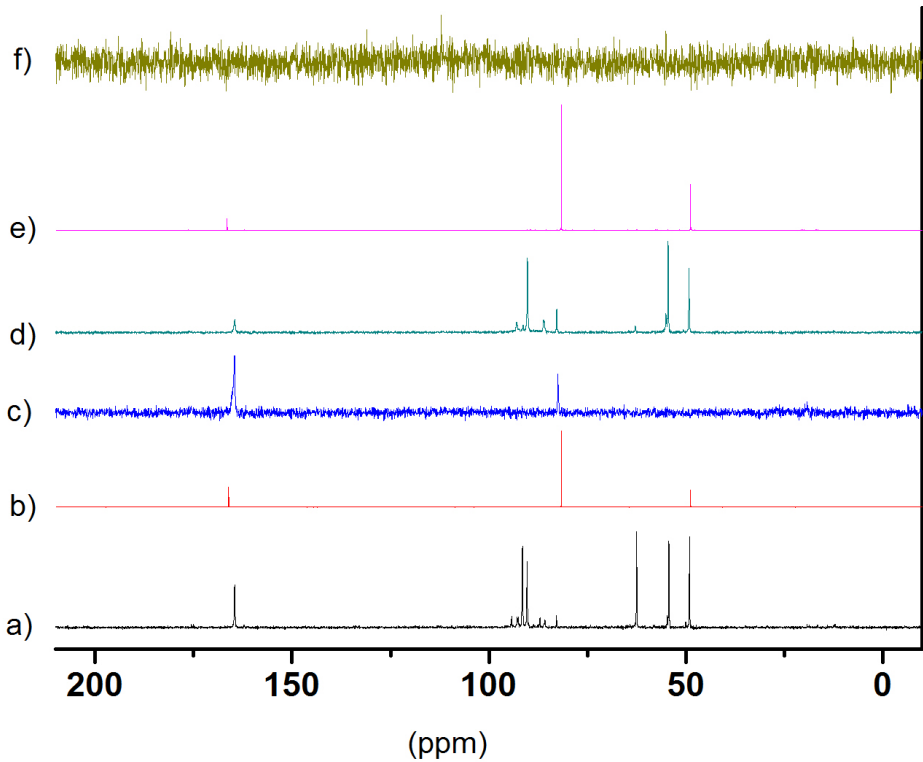
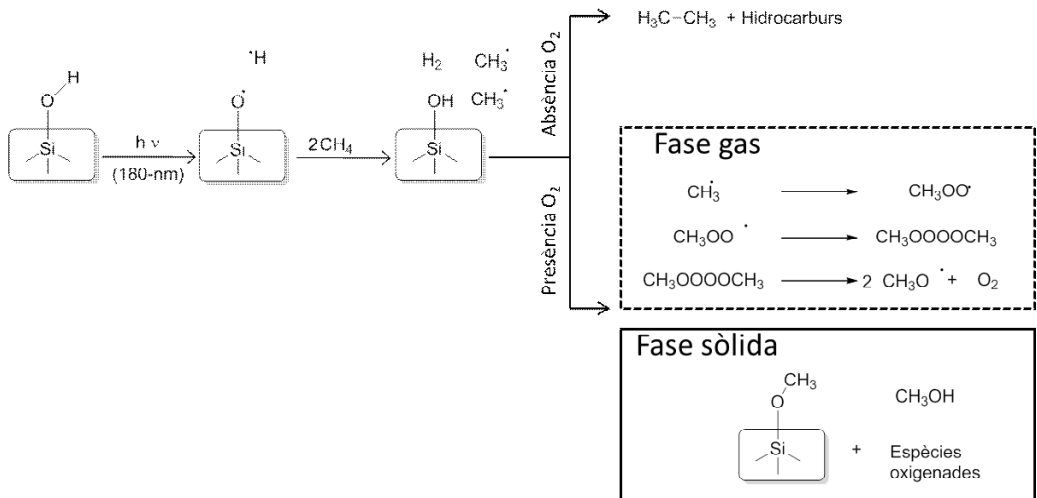


Figura 3.8. Espectres de RMN ^{13}C registrats a temperatura ambient per: **(a)** zeolita Beta (Si, OH) després 11h d'irradiació a 165nm en contacte amb una atmosfera de $^{13}\text{CH}_4$ contenint 8% en volum d' O_2 ; **(b)** espectre de la dissolució aquosa provinent de la desorció de productes presents a la zeolita per tractament a 150 °C durant 1.5h; **(c)** zeolita beta (Si, OH) després de ser fotolitzada i haver estat sotmesa a extracció amb aigua a 150 °C durant 1.5h; **(d)** zeolita Beta (Si, OH) després d'una segona fotòlisi durant 11h a 165 nm en presència de metà contenint 8% en volum d' O_2 ; **(e)** espectre de l'aigua utilitzada en la desorció fotoproductos presents en la zeolita després de la irradiació mitjançant tractament a 150 °C durant 1.5h; i **(f)** zeolita Beta (Si, OH) després de la segona desorció amb aigua.

Pel que fa al mecanisme de transformació del metà proposem que la irradiació amb llum de longitud d'ona a la zona de l'UV llunyà hauria de produir la ruptura homolítica dels grups silanols en radicals sililoxil i un àtom d'hidrogen, tal com s'ha descrit en la literatura per a la ruptura de l'aigua en fase vapor.^[28] Aquests radicals sililoxil generarien radicals metil a partir del metà tal com és conegut que ocorre en la química radicalària en fase gas, en reaccionar els radicals hidroxil amb metà. Depenent de la presència o absència d'oxigen, aquests radicals metil evolucionarien donant lloc a espècies oxigenades o hidrocarburs, respectivament. La selectivitat observada sorgiria com a conseqüència que la reacció té lloc sobre una superfície sòlida i en un espai confinat que hauria de restringir la mobilitat dels radicals intermedis, els quals estarien fonamentalment enllaçats a la superfície del sòlid. El contacte de les zeolites la humitat regeneraria els hidroxils superficials mitjançant la hidròlisi de grups alcòxids i altres tipus de sililèters.

Com s'ha comentat anteriorment, la presència d'aigua no influeix significativament en la selectivitat, almenys en el rang de conversions i en les condicions assajades en aquest estudi. En contrast, la presència d'oxigen és crucial per atrapar els radicals metil i evitar la formació d'hidrocarburs. L'Esquema 3.1 resumeix la nostra proposta mecanística.

Esquema 3.1. Mecanisme proposat per a la conversió de metà sobre la superfície sílice mitjançant irradiació amb llum Ultraviolada de la zona llunyan.



Una primera estimació de l'energia requerida per l'activació de metà a temperatura ambient basada en la fotòlisi amb llum UV de la zona llunyana sobre un suport sòlid ha estat realitzada determinant el consum d'energia de la llum necessari per assolir una certa conversió de metà. Els resultats indiquen que, mentre la transformació d'un mol de metà mitjançant el procés industrial conegut com "syn gas" requereix aproximadament $15.9 \text{ Gcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[27] per assolir un 13% de conversió de metà emprant un llum de 185 nm (60 min d'irradiació), l'energia consumida és de $7.16 \text{ Gcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Utilitzant metà marcat amb ^{13}C i determinant la distribució de productes mitjançant espectroscòpia RMN ^{13}C en estat sòlid, hem demostrat que la fotòlisi amb llum UV llunyana del metà sobre zeolites Beta contenint grups silanols interns permet la transformació selectiva del metà a temperatura ambient en compostos oxigenats un àtom de carboni. Quan es troba present una petita quantitat d'oxigen, la selectivitat conjunta del metà cap a productes oxigenats d'un carboni, és a dir, metanol, formaldehid i àcid fòrmic, és superior al 95%. La naturalesa de la zeolita juga un paper en la conversió i selectivitat ja que és el material més apropiat d'entre els que s'han estudiat la zeolita Beta pura sílice preparada enmig d'hidròxid, la qual maximitza la densitat de grups silanols a l'interior dels microporus. D'altra banda hem observat que la presència d'aigua co-adsorbida no altera la conversió o la distribució de productes en les condicions experimentals assajades. El consum d'energia estimat en el procés per a la conversió d'una mol de metà és al voltant de la meitat que l'energia requerida per a la conversió del metà, per al procés de reformat al vapor.

La irradiació amb llum UV profunda de superfícies sòlides en presència de CH_4 condueix a la formació de radicals metil, els quals poden ser atrapatats sobre la superfície d'un sòlid o poden acoblar-se per formar alcans de baix pes molecular. La presència d' O_2 en el sistema augmenta considerablement

C3

la selectivitat cap a compostos oxigenats d'un àtom de C i redueix significativament la proporció d'età i altres alcans en fase gas. L'eficiència del sòlid per promoure aquest procés i el percentatge de compostos oxigenats d'un àtom de C requereix porositat adequada al material. El material més adequat de la sèrie estudiada ha resultat ser una zeolita ZSM-5 contenint una alta relació Si/Al. Per contra, sòlids no porosos (en particular TiO_2 P25) donen proporcions molts majors de productes, en la fase gas dels quals el CO_2 pot arribar a ser el component predominant. Pel que fa a l'eficiència energètica, hem trobat que quantitats elevades de fotocatalitzador augmenten significativament la conversió i, d'acord amb això, redueixen el consum d'energia per mol de CH_4 convertit. Aquest efecte és la conseqüència de la necessitat d'una elevada població de grups OH superficials, que són els cromòfors que resulten ser activats per llum UV llunyana. D'aquesta manera s'han aconseguit conversions de CH_4 a compostos oxigenats d'un carboni al voltant del 17%, irradiant a 185 nm durant 1h sobre zeolita Beta. Aquests resultats són d'interès en el context d'activació del metà a temperatures baixes i en condicions suaus.

1. Ashcroft, A.T., A.K. Cheetham, M.L.H. Green, and P.D.F. Vernon. "Partial oxidation of methane to synthesis gas-using carbon dioxide", *Nature*, 1991. 352: p. 225-226.
2. Lunsford, J.H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century", *Catalysis Today*, 2000. 63: p. 165-174.
3. Wang, H. and Z.M. Liu. "Progress in direct conversion of methane", *Progress in Chemistry*, 2004. 16: p. 593-602.
4. Wang, S.B., G.Q.M. Lu, and G.J. Millar. "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art", *Energy & Fuels*, 1996. 10: p. 896-904.
5. Armor, J.N. "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", *Applied Catalysis a-General*, 1999. 176: p. 159-176.
6. Fierro, J.L.G. "Catalysis in C1 Chemistry future and prospect", *Catalysis Letters*, 1993. 22: p. 67-91.
7. Hu, Y.H. and E. Ruckenstein, Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*, Vol 482004. p. 297-345.
8. Pena, M.A., J.P. Gomez, and J.L.G. Fierro. "New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Applied Catalysis a-General*, 1996. 144: p. 7-57.
9. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Norskov, Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*, Vol 472002. p. 65-139.

10. Tsang, S.C., J.B. Claridge, and M.L.H. Green. "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", *Catalysis Today*, 1995. 23: p. 3-15.
11. Vanhook, J.P. "Methane steam reforming", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1980. 21: p. 1-51.
12. Otsuka, K. and Y. Wang. "Direct conversion of methane into oxygenates", *Applied Catalysis a-General*, 2001. 222: p. 145-161.
13. Schwarz, H. "Activation of methane", *Angewandte Chemie*, 1991. 30: p. 820-821.
14. Xu, Y.D. and L.W. Lin. "Recent advances in methane dehydroaromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions", *Applied Catalysis a-General*, 1999. 188: p. 53-67.
15. Amenomiya, Y., V.I. Birss, M. Goledzinowski, et al. "Conversion of methane by oxidative coupling", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1990. 32: p. 163-227.
16. Guisnet, M., N.S. Gnep, and F. Alario. "Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts", *Applied Catalysis a-General*, 1992. 89: p. 1-30.
17. Keller, G.E. and M.M. Bhasin. "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. Determination of active catalysts", *Journal of Catalysis*, 1982. 73: p. 9-19.
18. Lee, J.S. and S.T. Oyama. "Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1988. 30: p. 249-280.
19. Foster, N.R. "Direct catalytic-oxidation of methane to methanol. A review", *Applied Catalysis*, 1985. 19: p. 1-11.
20. Gesser, H.D., N.R. Hunter, and C.B. Prakash. "The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation", *Chemical Reviews*, 1985. 85: p. 235-244.
21. Choudhary, T.V., E. Aksoylu, and D.W. Goodman. "Nonoxidative activation of methane", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2003. 45: p. 151-203.
22. Ismagilov, Z.R., E.V. Matus, and L.T. Tsikoza. "Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives", *Energy & Environmental Science*, 2008. 1: p. 526-541.

23. Basch, H., K. Mogi, D.G. Musaev, and K. Morokuma."Mechanism of the Methane to Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase: A Density Functional Study", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999. 121: p. 7249-7256.
24. Fontecave, M. and J.L. Pierre."Activation and toxicity of oxygen. 2. Iron and hydrogen peroxide: Biochemical aspects", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1993. 130: p. 77-85.
25. Paczesniak, T. and A. Sobkowiak."The influence of solvent on the reaction between iron(II), (III) and hydrogen peroxide", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003. 194: p. 1-11.
26. Yoshizawa, K., Y. Shiota, T. Yumura, and T. Yamabe."Direct Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions on Fe-ZSM-5 Zeolite: Theoretical Predictions on the Reaction Pathways and Energetics", *J. Phys. Chem. B*, 2000. 104: p. 734-740.
27. E, W., D. Phylipsen, Einstein D, and M. D, LBNL-44314, Editor 2000.
28. Getoff, N. and G.O. Schenk."Primary products of liquid water photolysis at 1236, 1470 and 1849 nm", *Photochem. Photobiol.*, 1968. 8: p. 167-178.
29. Cambor, M.A., A. Corma, and S. Valencia."Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta", *Journal of Materials Chemistry*, 1998. 8: p. 2137-2145.
30. Meier, W.M., D.H. Olson, and C. Baerlocher."Atlas of Zeolite Structure Types", *Zeolites*, 1996. 17: p. 1-229.
31. Corma, A., V. Fornes, J.M. Guil, et al."Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. 38: p. 301-309.
32. Corma, A., U. Diaz, M.E. Domine, and V. Fornes."New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂", *Journal of the American Chemical Society*, 2000. 122: p. 2804-2809.
33. C. Hammond, M. M. Forde, M. H. Ab Rahim, et al. "Direct Catalytic Conversion of Methane to Methanol in an Aqueous Medium by using Copper-promoted Fe-ZSM-5", *Angewandte Chemie*, 2012. 58: p. 5129-5133
34. Hammond, C., Jenkins, R. L., Dimitratos, N, et al. "Catalytic and mechanistic insights of the low temperature selective oxidation of methane over Cu-promoted Fe-ZSM-5", *J. Chem-Eur J* 2012, 18, 15735–15745.

C4

**Activació fotocatalítica
de l'età sobre superfícies
de sílice mitjançant llum
ultraviolada a la zona
profunda**

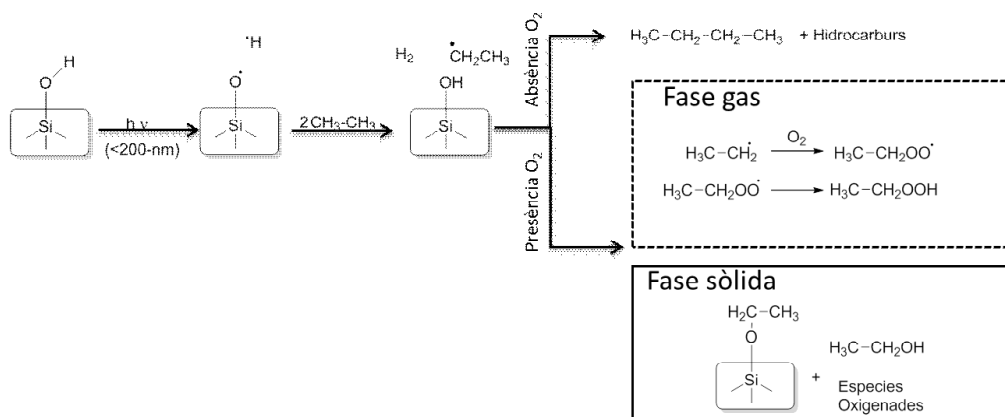


L'activació de metà, età i alcans lleugers encara constitueix un repte per a la química del segle XXI a causa de la baixa reactivitat d'aquests compostos^[1-5]. A més, la conversió selectiva de metà i età cap derivats líquids és un tema de gran impacte econòmic ja que aquests alcans són els principals components del gas natural i molt freqüentment els jaciments d'aquest combustible fòssil es troben en àrees geogràfiques remotes, per la qual cosa és necessari el seu transport fins als llocs on és consumit o processat. Processos tecnològicament simples per a la conversió d'aquests dos alcans en derivats líquids a temperatura i pressió ambient serien d'un gran interès pel seu impacte en el sector de l'energia. Aquesta transformació en derivats líquids simplificaria notablement el transport de gas natural, minimitzant riscos i reduint costos.

Hi ha diferents estratègies per a la transformació d'aquests hidrocarburs, incloent l'acoblament oxidatiu de metà a alquens, l'aromatització i la conversió directa d'aquests alcans en alcohols.^[6-15] No obstant això, la majoria d'aquests processos presenten com a limitació un elevat consum d'energia i no existeixen encara catalitzadors eficients per dur-los a terme.

En el capítol anterior hem mostrat com el metà pot ser convertit en metanol amb una selectivitat de més del 95% a un nivell de conversió de metà del 13%, consumint una energia estimada de 7.2 Gcal* mol^{-1} .^[16, 17] El procés descrit en aquest capítol consisteix igualment en la irradiació amb longituds d'ona a la regió de l'UV llunyà ($\lambda < 200\text{nm}$) de superfícies amb una elevada densitat de grups hidroxil per l'activació de l'età. S'ha proposat que aquesta irradiació a la superfície del sòlid genera radicals sililoxil per la ruptura homolítica dels enllaços OH i que aquests radicals oxil són capaços d'abstraure hidrogen de l'età generant radicals etil. En presència d'oxigen aquests radicals etils són atrapats i convertits en radicals etil peròxid, que eventualment donarien lloc a etanol i a altres espècies oxidades de dos carbonis. La selectivitat en aquest procés oxidatiu deriva que el procés té lloc sobre una superfície d'un sòlid o a l'interior dels espais confinats de zeolites i altres sòlids microporosos. Aquests microporus per una banda proporcionen una alta població de grups hidroxil i per un altre proporcionen una cavitat de reacció que limita l'espai que experimenten els radicals lliures, per la qual cosa desfavoreixen les etapes d'acoblament radicalari i afavoreixen l'atrapament

Esquema 4.1. Mecanisme proposat per a la transformació d'età a temperatura ambient per irradiació amb llum UV llunyana de superfícies de sílice.



d'aquests radicals primaris per la superfície o per l'oxigen present en el medi. L'Esquema 4.1 resumeix els processos que han estat proposats per a l'activació de l'età a temperatura baixa per irradiació amb llum UV llunyana de superfícies sòlides.

Continuant amb aquesta metodologia, en el present capítol descrivim la conversió età en etanol, alcans lleugers i compostos oxigenats d'un i dos carbonis mitjançant la irradiació amb longituds d'ona curtes de sòlids que estan en contacte amb una atmosfera que conté età, o età i oxigen. Aquest capítol suggereix que el procediment descrit per a l'età pot servir igualment per a promoure la transformació d'alcans lleugers i altres hidrocarburs a temperatura ambient.

Atesa la disponibilitat de làmpades de deuteri i de mercuri que emeten de forma quasi monocromàtica de 165 i 185 nm, respectivament, es van dur a terme experiments preliminars per comparar l'eficiència relativa d'aquestes dues fonts d'irradiació en l'activació del età. La fotòlisi amb llum UV llunyana de la superfície de sílice converteix l'età en contacte amb aquesta superfície en mescles d'etanol, alcans lleugers (particularment, quan l'O₂ està absent) i compostos oxigenats d'un i dos C (particularment quan l'O₂ està present en el mitjà), i n'aconsegueix una distribució de productes a igualtat de conversió similar per a ambdues llums. No obstant això a causa de la diferència en potència entre ambdues fonts, a la diferència en les longituds d'ona i l'energia d'emissió, vam observar que l'eficiència en la conversió età i el consum d'energia és diferent depenent del llum d'irradiació. Aquest estudi preliminar es va dur a terme utilitzant una mostra de zeolita Beta comercial (Si/Al 11) com a promotor. Vam establir que la llum de mercuri era la font d'excitació més adequada i amb que s'aconsegueix una major conversió i, a partir d'aquest moment, els assaigs següents es van dur a terme amb aquest llum.

Tenint en compte la naturalesa del sistema on dues fases (gas i sòlid) estan presents, el balanç de masses i la determinació de la distribució de productes requereix analitzar ambdues fases sòlida i gasosa. Les anàlisis de la fase gas es van dur a terme mitjançant cromatografia de gasos mentre

que l'estudi de la distribució de productes en el sòlid va ser dut a terme inicialment usant età doblement marcat amb ^{13}C de la màxima qualitat disponible comercialment i determinant la composició de la matèria orgànica en el sòlid mitjançant espectroscòpia de RMN ^{13}C en estat sòlid. Vam observar diferències significatives depenent que la irradiació es duguera a terme en absència o presència d' O_2 al fotoreactor. Els resultats obtinguts usant una mostra de zeolita Beta comercial es resumeixen en les Taules 4.1 i 4.2, on s'indica la conversió total de l'età, el percentatge del mateix que roman adsorbit a la fase sòlida després de la reacció i la distribució de productes en fase gas, tant per les irradiacions tant a 165 nm com a 185 nm.

Taula 4.1. Dades d'activitat i distribució de productes observats en la fotòlisi a temperatura ambient amb llum UV llunyana de l'età sobre zeolita Beta comercial en absència d' O_2 . La composició inicial de la fase gas va ser 82 i 18% de nitrogen i età, respectivament.

	165 nm					185 nm					
Temps (h)	0.08	0.5	1	5	14	0.08	0.5	1	2.5	5	14
Conversió total (%) ^[a]	0.5	0.6	3.2	3.3	7.5	1	3.9	4.5	7.2	10.2	28.4
Percentatge de la conversió total en el sòlid	99.6	96.0	98.9	95.8	97.1	99.1	99.4	95.6	96.6	96.5	96.7
	Productes observats en la fase gas (%) ^[b]										
H ₂	100	2.7	3.8	3.1	1.6	54.3	56.6	39.5	65.6	66.2	83.2
CO ₂	--[c]	7.3	9.5	1.1	.8	45.7	43.4	7.3	6.2	10.2	1.5
CO	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	3.1	2.0
Metà	--[c]	--[c]	--[c]	8.2	3.8	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]	4.3
Propà	--[c]	--[c]	6.7	7.4	6.5	--[c]	--[c]	23.7	3.4	2.7	1.9
Butà	--[c]	--[c]	--[c]	1.3	11.3	--[c]	--[c]	6.5	24.8	17.8	7.1

[a] Percentatge de les mols d'età inicials que han desaparegut en el temps indicat. Els balanços molars van ser superiors al 95%.

[b] Dades que corresponen a un percentatge menut respecte a la conversió total ja que quasi tot l'età convertit roman adsorbit en el sòlid.

[c] Per sota del límit de detecció.

Taula 4.2. Dades d'activitat i distribució de productes observats en la fotòlisi a temperatura ambient amb llum UV llunyana del età sobre una mostra de zeolita Beta comercial en presència d'O₂. La composició inicial de la fase gas va ser 78, 18,12% de N₂, C₂H₆ i O₂ respectivament.

	165 nm				185 nm					
Temps (h)	0.08	0.5	2.5	14	0.08	0.5	1	2.5	14	14 ^[d]
Conversió total (%) ^[a]	2.1	3.5	9.8	17.6	6.0	13.4	13.9	16.6	45.1	3.7
Percentatge de la conversió total en el sòlid	99.9	99.6	99.8	95.2	99.4	97.8	97.1	93.4	92.1	0
Productes observats en la fase gas (%) ^[b]										
H ₂	61.0	58.4	58.6	31.2	50.8	14.4	10.4	22.9	42.8	35.8
CO ₂	39.0	41.6	41.4	40.5	13.8	36.3	83.5	61.6	48.0	56.8
CO	--[c]	--[c]	--[c]	16.1	--[c]	--[c]	--[c]	11.1	5.4	3.9
Metà	--[c]	--[c]	--[c]	8.2	--[c]	11.5	5.2	3.9	3.5	3.0
Propà	--[c]	--[c]	--[c]	2.1	19.8	24.0	0.9	0.5	0.3	0.3
Butà	--[c]	--[c]	--[c]	1.9	15.6	13.8	--[c]	--[c]	--[c]	--[c]

[a] Percentatge de les mols d'età inicials que han desaparegut en el temps indicat. Els balanços molars van ser superiors al 95%.

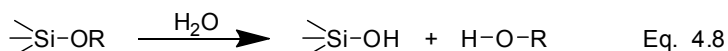
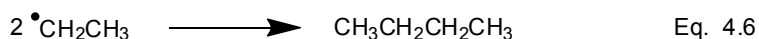
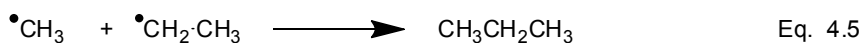
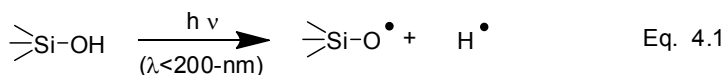
[b] Dades que corresponen a un percentatge xicotet respecte a la conversió total, ja que quasi tot l'età convertit roman adsorbit en el sòlid.

[c] Per sota del límit de detecció

[d] Sense catalitzador.

Com es pot veure en aquestes taules, és possible aconseguir conversions superiors al 40% de l'età present en l'experiment en presència d'O₂. Comparat amb els experiments similars duts a terme amb metà, s'aconsegueixen conversions més altes en el cas de l'età, un fet que concorda amb la reactivitat relativa esperada per tots dos alcans i amb les corresponents energies d'activació. És digne de destacar en les Taules 4.1 i 4.2 que més del 90% dels productes formats roman adsorbit en la zeolita Beta. El percentatge d'età transformat en fase gas és notablement petit (freqüentment un percentatge menor que l'1% de la conversió total de l'età). En qualsevol cas, especialment des del punt de vista mecanístic, és digne de ser ressaltat que la fase gas conté un alt percentatge d'hidrogen que és major a temps d'irradiació curts

i que disminueix a mesura que s'allarga el temps d'irradiació a causa de l'aparició d'altres compostos en fase gas. La formació d'hidrogen ha estat igualment observada quan la mostra de zeolita Beta comercial és irradiada sota atmosfera de N_2 . L'observació d'hidrogen en la irradiació del sòlid proporciona evidència ferma a favor de la hipòtesi que la fotòlisi d'aquest sòlid amb llum UV a la zona llunyana, produeix la ruptura homolítica de l'enllaç OH, tot i donant lloc a la formació d'àtoms d'hidrogen (equació 4.1.), els quals es converteixen en una molècula de dihidrogen (equació 4.2). Durant el curs de la fotòlisi la formació d'hidrogen està acompanyada amb l'aparició de butà i metà. El butà s'originaria per acoblament de dos radicals etil tal com s'indica en l'equació 4.6. És interessant destacar que el metà ha de sorgir probablement de la ruptura homolítica de l'enllaç C-C (equació 4.4) seguida d'abstracció d'hidrogen. Un experiment de control (vegeu la columna més a la dreta en la Taula 4.2 i la nota a peu de Taula) demostra que la conversió d'età per fotòlisi directa per llum UV en absència de sòlid no és zero, però sí un ordre de magnitud menor que la que s'aconsegueix en presència de zeolita. Aquest resultat de la fotòlisi directa de l'età en absència de sòlid és comprensible considerant que l'età pràcticament no absorbeix fotons de 185 nm i que l'absorció molar dels cromòfors OH per aquestes longituds d'ona són molt més grans que per a l'età. Igualment realitzem un experiment de control en què el sistema de zeolita Beta i età ser irradiat a 254 nm en presència i absència d' O_2 . Convé fer notar que la llum de mercuri emprada en la irradiació emet a 254 nm amb una intensitat dues vegades superior a l'emissió a 185 nm. Els resultats experimentals demostren que té lloc una conversió d'età a les 15 h de 0.2 i 0.8% quan s'irradia amb 254 nm, en absència i en presència d' O_2 , respectivament. Aquestes conversions observades en la fotòlisi a 254 nm només són al voltant de 2 ordres de magnitud diferents a les que s'obtenen quan es fotolitza el sòlid amb llum UV a la zona llunyana.



Per tal de conèixer la distribució de productes present en fase sòlida, la qual representa més del 90% de l'età convertit, vam emprar mostres d'età doblement marcat amb ^{13}C com a substrat. És important comentar aquí que els experiments anteriors han estat portats a terme amb età de la més alta puresa disponible comercialment, 99.999%. En contrast, la puresa de l'età disponible amb doble marcatge isotòpic va ser menor (99.4%). No obstant això, convé ressaltar que no hem observat diferències tant en la conversió de l'età com en la distribució de productes en la fase gas entre aquestes dues mostres comercials d'età, un fet que suggereix que les possibles impureses, i particularment traces d'etilè, no deuen estar jugant un paper detectable en el procés fotoquímic.

Les anàlisis elementals de combustió del sòlid permeten determinar el balanç de masses i el percentatge global de productes derivats d'età que es troben adsorbits en el sòlid. No obstant això la distribució de productes presents en el sòlid requereix l'ocupació d'espectroscòpia de RMN ^{13}C en estat sòlid. La Figura 4.1 mostra l'espectre de RMN ^{13}C registrat en angle màgic corresponent a la zeolita Beta comercial després de ser fotolitzada amb llum UV a la zona llunyana en presència d'età i nitrogen. Com es pot veure en

aquesta figura els pics principals de l'espectre corresponen a etanol adsorbit, metanol adsorbit, butà i hexà. Mentre que la formació d'etanol i butà pot ser racionalitzada per acoblament de radicals com indiquen les equacions 4.3, 4.6, 4.7 i 4.8 la formació del metanol, requereix la ruptura homolítica de l'enllaç C-C i la formació de metoxisilà, el qual patiria hidròlisi a metanol (equacions 4.4 i 4.8). L'hexà derivaria de l'acoblament dels radicals etil i n-butil, aquest últim provinent d'un procés secundari que implicaria el butà com a material de partida.

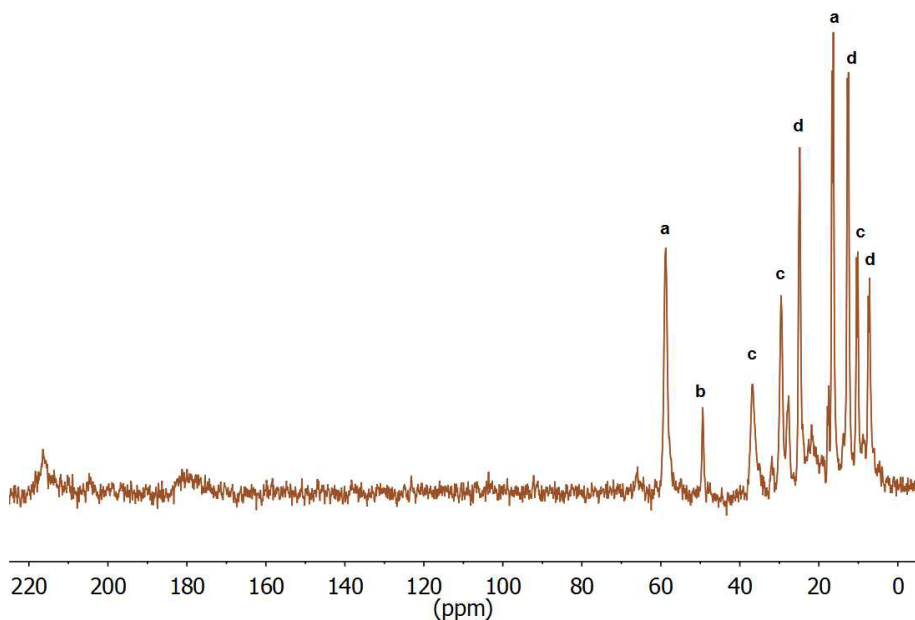
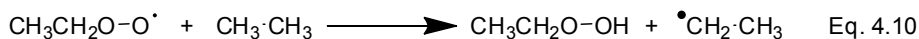
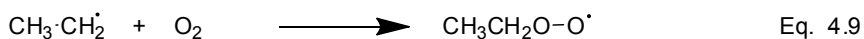


Figura 4.1. Espectre de RMN ^{13}C en estat sòlid amb angle màgic registrat per a una mostra zeolita Beta comercial que ha estat sotmesa a irradiació en presència d'età. Condicions d'irradiació: Irradiació a 185 nm i temperatura ambient d'una barreja d'età 25% i N_2 75% en volum, durant 1 h. Els pics marcats amb les lletres a-d es poden assignar a etanol, metanol, hexà i butà, respectivament.

El punt mecanísticament més rellevant és la formació dels alcohols C2 i C1 en absència d'oxigen i que podrien derivar de l'acoblament radicalari dels radicals sililoxil amb els radicals metil i etil seguits d'una hidròlisi posterior tal com indiquen les equacions 4.6, 4.7 i 4.8.

Quan l'oxigen està present en la barreja de reacció s'observa un augment notable en la conversió d'età, qualsevol que siga la longitud d'ona d'irradiació respecte a assajos anàlegs duts a terme en absència d'oxigen (compareu conversions d'età a les Taules 4.1 i 4.2). Aquest fet pot ser comprés considerant que opera un mecanisme radicalari en cadena en el qual l'atrapament inicial de radicals alquil per oxigen condueix a la formació de radicals peroxil, dels quals reaccionarien amb altres molècules d'età o alcans per donar lloc a altres radicals alquil per abstracció d'hidrogen des de l'alcà cap al radical peroxil (equacions 4.9 i 4.10). D'aquesta manera, la generació d'un radical alquil primari en l'etapa d'iniciació conduiria a la transformació de diverses molècules d'età durant el cicle de propagació.



A causa de l'augment en la conversió d'età, la diferència més rellevant que té lloc a la irradiació amb llum UV profunda en presència d'oxigen té a veure amb la distribució de productes i en particular amb la presència al costat del metanol i etanol d'altres compostos oxigenats d'1 i 2 carbonis en detriment d'hidrocarburs lleugers com propà i butà. La Figura 4.2 presenta l'espectre de RMN ^{13}C en estat sòlid registrat per a la zeolita Beta comercial, després de la fotòlisi amb llum UV llunyana, en contacte amb una atmosfera contenint età i oxigen. Per motius de claredat, els pics més rellevants de la Figura 4.2 han estat marcats amb lletres i assignats als corresponents fotoproductes. La formació d'acetaldehid i àcid acètic pot ser racionalitzada considerant que deriva del radical etilperoxil que pateix una oxidació posterior. El formaldehid i l'àcid fòrmic derivarien al seu torn del radical metilperoxil originat per trencament homolític de l'enllaç C-C i posterior atrapament per oxigen.

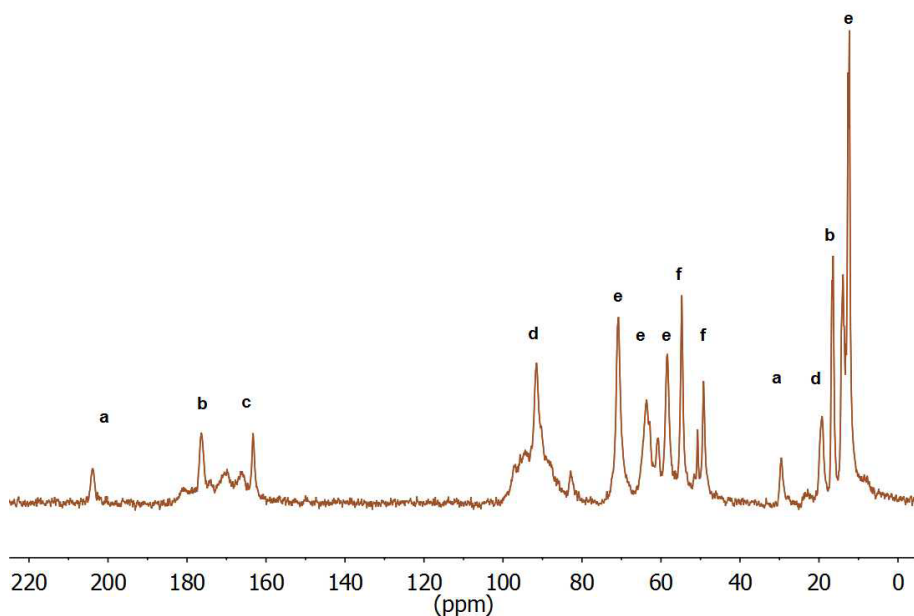


Figura 4.2. Espectre de RMN ^{13}C en estat sòlid registrat en angle màgic per a una mostra de zeolita Beta comercial després de la seva fotòlisi en presència d'età i O_2 . Condicions d'irradiació: irradiació a 185 nm, temperatura ambient d'una barreja de 70, 18 i 12 % de nitrogen, età i oxigen, respectivament. Els pics marcats amb les lletres a-f han estat assignats a acetaldehid, àcid acètic, àcid fòrmic, metàdiol, etanol, i metanol (adsorbit i com metoxisilil), respectivament.

Per tal de demostrar que els productes polars adsorbts sobre la zeolita poden ser recuperats per extracció sòlid líquid, una mostra de zeolita Beta sotmesa a irradiació amb una irradiació de longitud d'ona de 185 nm en presència d'età i oxigen va ser sotmesa a extracció, utilitzant D_2O i registrant els espectres de RMN ^1H i ^{13}C dels extractes líquids en D_2O . A més, aquests espectres de RMN permeten una estimació quantitativa de la distribució de productes. No obstant això, convé esmentar que aquesta extracció amb D_2O no és adequada per dur a terme l'extracció d'alcans lleugers que s'hagueren pogut formar en el procés, ja que aquests, per una banda no són solubles i, per altra podrien pujar-ne l'evaporació durant el procés d'extracció. Per tant l'extracció amb D_2O ha sobreestimat que en la transformació de l'età la formació de productes solubles en aigua. No obstant això, aquesta manca de solubilitat en aigua seria particularment problemàtica en aquelles

fotòlisi dutes a terme en absència d'oxigen, on, d'acord amb els espectres de RMN ^{13}C en estat sòlid es forma un major percentatge d'hidrocarburs. De la mateixa manera l'extracció amb D_2O sembla adequada per analitzar els fotoproductes obtinguts en la irradiació en presència d' O_2 , on, segons les dades de RMN ^{13}C , en estat sòlid es formen productes oxigenats i no volàtils. A manera d'exemple, la Figura 4.3 presenta l'espectre de RMN ^{13}C en dissolució per l'extracte obtingut en la irradiació de la zeolita Beta comercial en presència d' O_2 . Basats en aquestes consideracions i en la similitud entre els espectres en estat sòlid registrats per a la zeolita Beta i els espectres en dissolució per l'extracte D_2O quan la irradiació es porta a terme en presència d' O_2 , podem estimar la distribució de productes utilitzant dades de RMN en estat sòlid. Les estimacions basades en els espectres de RMN de la zeolita Beta minimitzen els problemes associats amb la manca de solubilitat dels alcans en aigua, els quals són particularment importants quan la irradiació es porta a terme en absència d' O_2 . Els resultats es resumeixen en les Taules 4.3. i 4.4.

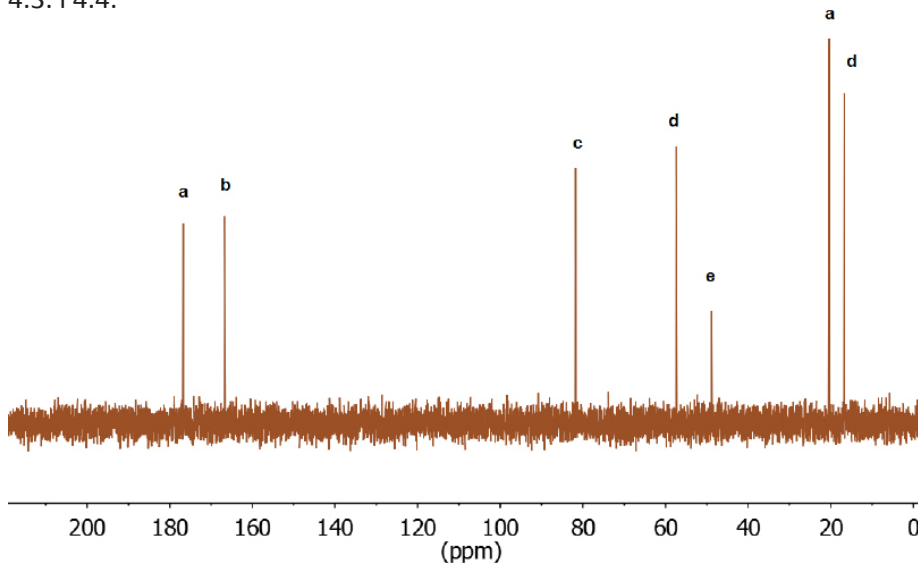


Figura 4.3. Espectre de RMN de ^{13}C en D_2O , l'extracte obtingut per a la mostra de zeolita Beta que ha estat sotmesa prèviament a fotòlisi en atmosfera d'età i oxigen. Condicions d'irradiació: temps d'irradiació 1 h, llum 185 nm a temperatura ambient per a una barreja de 70 18 i 12% en volum de N_2 , C_2H_6 i O_2 , respectivament. Els pics indicats amb les lletres a–e poden ser assignats a àcid acètic, àcid fòrmic, metanodiol, etanol i metanol, respectivament.

Taula 4.3. Dades de conversió i distribució de productes determinats per a la fotòlisi a temperatura ambient amb llum UV llunyana de la zeolita Beta comercial en contacte amb età, en absència d'oxigen. Han estat estimades en base a l'àrea dels pics corresponents a l'espectre de RMN de ^{13}C en estat sòlid. La composició inicial de la fase gas va ser 82 i 18% en volum de N_2 i C_2H_6 , respectivament. El temps d'irradiació va ser de 1h i la longitud d'ona va ser de 185 nm.

Conversió total (%)		4.5
Conversió del gas (%)		0.2
Conversió en el sòlid(%)		4.3
Balanç molar (%)		96
Selectivitat als productes en la fase sòlida (%)	Etanol	31.6
	Metanol	2.1
	Hexà	26.7
	Butà	39.6

Taula 4.4. Dades de conversió i distribució de productes determinats per a la fotòlisi a temperatura ambient amb llum UV llunyana de la zeolita Beta comercial en contacte amb una atmosfera d'età i oxigen, basat en l'àrea dels pics corresponents, estimada en l'espectre de RMN de ^{13}C en l'estat sòlid. La composició inicial de la fase gas va ser 70, 18 i 12% vol de N_2 , C_2H_6 i O_2 , respectivament. El temps d'irradiació va ser d'1h i la longitud d'ona d'excitació va ser de 185 nm.

Conversió total (%)		13.9
Conversió del gas (%)		0.4
Conversió en el sòlid (%)		13.5
Balanç molar (%)		93
Selectivitat als productes en la fase sòlida (%)	Acetaldehid	3.2
	Àcid acètic	14.1
	Àcid fòrmic	3.2
	Metadiol	17.8
	Etadiol	47.7
	Metanol	14

Per a demostrar l'aplicabilitat general de la nostra metodologia basada en la irradiació amb llum UV llunyana dels grups silanols que activen l'età a temperatura ambient vam procedir a ampliar els resultats obtinguts amb la zeolita Beta comercial a altres sílices per tal d'establir quina és la influència de la naturalesa del sòlid en la conversió total de l'età i en la distribució de productes corresponent. Els sòlids seleccionats per al present estudi van ser una sílice amorfa no porosa de gran àrea superficial com ara l'Aerosil 200, una zeolita de porus mitjà ZSM-5 una altra zeolita monodireccional de porus gran (Mordenita). El nostre estudi també inclou dues sílices mesoporoses estructurades del tipus MCM-41 que difereixen en la presència o absència d'Al a la xarxa. Els resultats obtinguts emprant aquests sòlids com fotocatalitzadors es mostren a la Taula 4.5.

Taula 4.5. Dades d'activitat i distribució de productes determinats després d'1h d'irradiació a 185 nm i temperatura ambient de l'età en presència d'O₂ en contacte amb diferents sílices. La composició de la fase gas va ser 70, 18 i 12% vol de N₂, C₂H₆ doblement marcat ¹³C i O₂, respectivament.

Catalitzador	Aerosil 200	H-ZMS-5	NH ₄ -Mord	MCM 41 (Si/Al ∞)	MCM 41 (Si/Al 13)
Conversió total (%) ^[a]	2.2	10.6	8.7	11.5	12.2
Percentatge de la conversió total que roman en el sòlid.(%)	72.7	94.3	93.1	94.8	95.1
	Productes observats en la fase gas (%)				
Hidrogen	5.8	8.6	6.2	7.0	6.2
CO ₂	75.3	66.2	73.4	86.3	76.3
CO	13.6	19.6	15.4	-- ^[b]	12.1
Metà	5.3	5.6	5.1	6.7	5.3

[a] Percentatge de les moles inicials d'età que ha desaparegut en el temps indicat. Els balanços de massa han estat superiors al 95%.

[b] Sota del límit de detecció.

Com es pot veure a la Taula 4.5, la conversió d'età després d'1h d'irradiació va ser similar en la majoria de les mostres excepte en la sílice Aerosil 200, que va ser significativament inferior. Aquestes dades es poden interpretar considerant que la presència de microporus proporcionen un espai confinat que promou la conversió età. A més de la conversió, els sòlids micro-/mesoporosos també retenen la major part de l'età convertit. Que tinga una conversió més alta i que es trobe retinguda a la superfície del sòlid estan d'acord amb les dades comentades anteriorment per a la irradiació del metà en condicions similars.

Pel que fa a la distribució de productes, tot i que qualitativament s'observen els mateixos compostos tant en la irradiació en presència de zeolita Beta comercial com en altres sílices, quantitativament s'han detectat diferències en el percentatge de cada compost. Per tal d'il·lustrar aquestes variacions la Figura 4.4 compara els espectres de RMN ^{13}C en estat sòlid registrats en angle màgic per les mostres MCM41 (Si/Al ∞) i MCM-41 (Si/Al 13).

Com a conclusió general de la Taula 4.5, es pot afirmar que la mostra MCM41 (Si/Al 13) és el material més eficient per dur a terme l'activació fotocatalítica de l'età aconseguint la conversió més alta i el percentatge de fotoproductes adsorbits més elevat amb una distribució de productes relativament simple.

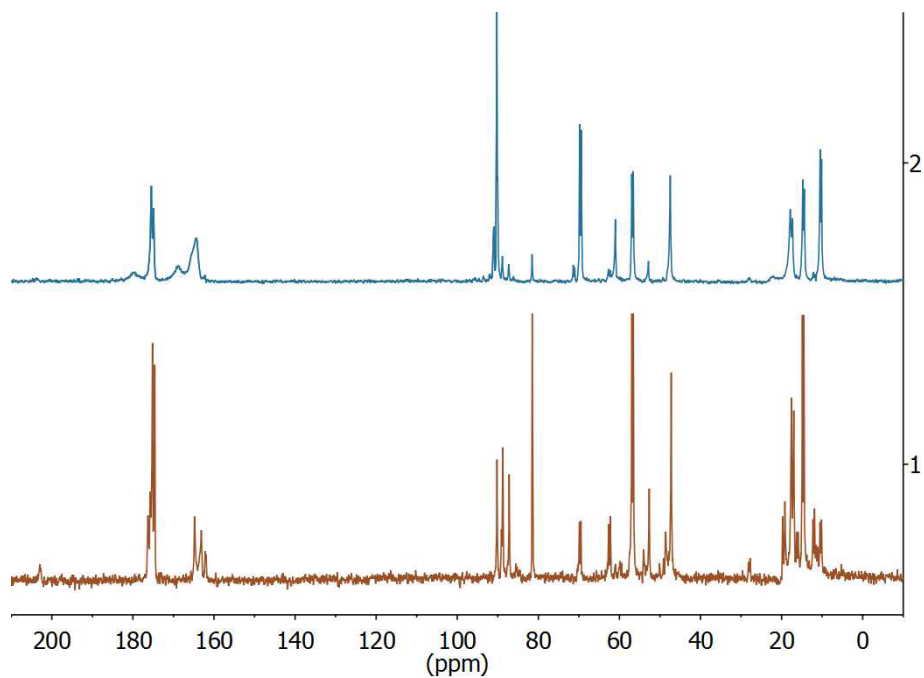


Figura 4.5. Espectres de RMN de ^{13}C en estat sòlid registrats en angle màgic per les mostres MCM-41 ($\text{Si}/\text{Al} \infty$) **(1)** Al-MCM-41 ($\text{Si}/\text{Al} 13$) **(2)** després d'1 h d'irradiació a 185 nm i temperatura ambient en presència d'età i oxigen. Composició de la fase gas inicial: percentatge en volum 70, 18 i 12% N_2 , C_2H_6 i O_2 , respectivament.

Per tal d'avaluar la possibilitat de dur a terme l'activació fotocatalítica de l'età per irradiació amb llum ultraviolada profunda, es va determinar el consum d'energia per mol d'età convertit basant-nos en la potència elèctrica nominal del llum de mercuri emprada i considerant el temps d'irradiació i la conversió assolida per aquest temps. Es va estimar, que per a una conversió 6% aconseguida en 5 min, el consum de $2 \text{ Gcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'età convertit. Si comparem aquest valor amb el que hem proporcionat per a l'activació de metà en el capítol anterior, és favorable, i és aproximadament 8 vegades inferior al consum d'energia corresponent al reformat per vapor de l'età que es considera entorn dels $15.96 \text{ Gcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[18-20] Quan es consideren aquests valors de consum energètic convé recordar que el consum d'energia està estretament lligat a un procés específic i que els resultats comentats anteriorment es refereixen a un procés per càrregues en els quals els productes romanen adsorbits en el sòlid. Per tant, el consum d'energia en un procés optimitzat hauria de ser menor. A majors escales es podria considerar un procés que opererara de forma cíclica en diverses etapes que podrien incloure la irradiació amb llum UV llunyana, l'extracció de fotoproductes i la reactivació del material.

En el present capítol hem demostrat que la irradiació amb llum UV de la zona llunyana de superfícies contenint grups hidroxils és capaç de promoure la transformació de l'età en etanol, alcans lleugers i compostos oxigenats C1 i C2. La presència d'oxigen en el medi augmenta la conversió i inhibeix la formació d'alcans. A pesar d'observar-se un comportament similar per a totes les sílices, la sílice estudiada mesoporosa Al-MCM41 (Si/Al 13) és la que ha resultat ser més eficient com a fotocatalitzador d'entre els materials estudiats, un fet que pot ser probablement a causa d'una alta població de grups silanols. El consum d'energia en el procés fotocatalític de transformació de l'età és al voltant de 3.6 vegades inferior al procés anàleg de transformació del metà, seguint un procediment similar, un fet que concorda amb la reactivitat relativa d'ambdós alcans.

1. Crabtree, R.H. "Aspect of methane Chemistry", *Chemical Reviews*, 1995. 95: p. 987-1007.
2. Fierro, J.L.G. "Catalysis in C1 Chemistry future and prospect -", *Catalysis Letters*, 1993. 22: p. 67-91.
3. Labinger, J.A. and J.E. Bercaw. "Understanding and exploiting C-H bond activation", *Nature*, 2002. 417: p. 507-514.
4. Lunsford, J.H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century", *Catalysis Today*, 2000. 63: p. 165-174.
5. Schwarz, H. "Activation of methane", *Angewandte Chemie*, 1991. 30: p. 820-821.
6. Amenomiya, Y., V.I. Birss, M. Golezinski, et al. "Conversion of methane by oxidative coupling", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1990. 32: p. 163-227.
7. Basch, H., K. Mogi, D.G. Musaev, and K. Morokuma. "Mechanism of the Methane to Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase: A Density Functional Study", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999. 121: p. 7249-7256.
8. Gesser, H.D., N.R. Hunter, and C.B. Prakash. "The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation", *Chemical Reviews*, 1985. 85: p. 235-244.
9. Guisnet, M., N.S. Gnep, and F. Alario. "Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts", *Applied Catalysis a-General*, 1992. 89: p. 1-30.

10. Ismagilov, Z.R., E.V. Matus, and L.T. Tsikoza."Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives", *Energy & Environmental Science*, 2008. 1: p. 526-541.
11. Keller, G.E. and M.M. Bhasin."Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. 1. Determination of active catalysts", *Journal of Catalysis*, 1982. 73: p. 9-19.
12. Lee, J.S. and S.T. Oyama."Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1988. 30: p. 249-280.
13. Otsuka, K. and Y. Wang."Direct conversion of methane into oxygenates", *Applied Catalysis a-General*, 2001. 222: p. 145-161.
14. Xu, Y.D. and L.W. Lin."Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions", *Applied Catalysis a-General*, 1999. 188: p. 53-67.
15. Yoshizawa, K., Y. Shiota, T. Yumura, and T. Yamabe."Direct Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions on Fe-ZSM-5 Zeolite: Theoretical Predictions on the Reaction Pathways and Energetics", *J. Phys. Chem. B*, 2000. 104: p. 734-740.
16. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García."Selective, Room-Temperature Transformation of Methane to C1 Oxygenates by Deep UV Photolysis over Zeolites", *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133: p. 17257-17261.
17. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García."Conversion of Methane into C1 Oxygenates by Deep-UV Photolysis on Solid Surfaces: Influence of the Nature of the Solid and Optimization of Photolysis Conditions", *Chemistry – A European Journal*, 2012. 18: p. 1820-1825.
18. Hu, Y.H. and E. Ruckenstein, Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*, Vol 482004. p. 297-345.
19. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Norskov, Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*, Vol 472002. p. 65-139.
20. Vanhook, J.P."Methane steam reforming", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1980. 21: p. 1-51.

C5

Activació del benzé per irradiació amb llum UV llunyana en superfícies de zeolites ZSM-5.



En els capítols anteriors hem mostrat com la irradiació de grups hidroxils superficials amb llum UV llunyana pot servir per transformar metà i età mitjançant processos radicalaris. Continuant amb aquest tipus d'estudis encaminats a aplicar la llum UV llunyana a l'activació d'hidrocarburs, en el present capítol es descriuen els resultats obtinguts en la transformació del benzé per irradiació amb llum UV llunyana d'aquest compost aromàtic en presència de zeolita ZSM-5 en condicions on es pot trobar present amoníac, aire i humitat.

En capítols precedents, especialment el que fa referència a l'activació del metà, hem conclòs que la zeolita ZSM-5 era un material sòlid microporós adequat per aconseguir una alta selectivitat en la conversió de metà a metanol.^[1, 2] La Zeolita ZSM-5 és un aluminosilicat cristal·lí de porus mitjà amb estructura cristal·lina MFI. Els sistemes de microporus estan constituït per dos tipus de canals perpendiculars de 8 àtoms d'oxígens. Un tipus de canals està constituït per tubs paral·lels dels quals s'intersecten perpendicularment amb un segon sistema de canals en ziga-zaga. La Figura 5.1 mostra una estructura de la zeolita ZSM-5.

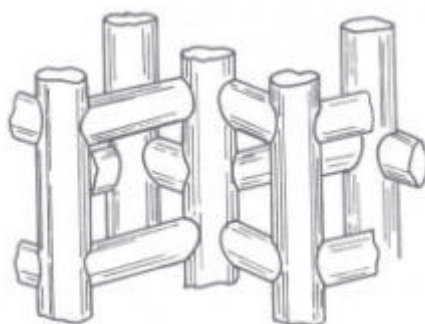


Figura 5.1. Estructura de la zeolita ZSM-5.

El principal ús de la zeolita ZSM-5 és com a catalitzador en la indústria petroquímica a la desproporció de tolué i en la metilació de benzé.^[3-6] En aquest tipus de processos les dimensions dels canals d'aquesta zeolita permeten la difusió del benzé, tolué i derivats dimetilats, on els grups metil es troben en posició para. El major diàmetre cinètic dels isòmers orto i meta n'impedeix la difusió i el trànsit dels mateixos pels canals d'aquest material. D'aquesta manera s'aconsegueix la formació selectiva del para-xilé en processos on d'una altra manera es formarien mescles en equilibri dels isòmers orto, meta i para (Figura 5.2). Aquest procés de formació selectiva d'un únic isòmer es coneix com "*selectivitat de forma*", ja que la raó principal per la qual es forma el compost són les seues dimensions moleculars i no l'estabilitat termodinàmica del producte.

A la vista d'aquests antecedents i d'altres similars, es pot concloure que la zeolita ZSM-5 és molt adequada per introduir selectivitat en la reactivitat de benzé, pel que és aconsellable el seu ús també en el present capítol.

De forma similar al metà, l'activació del benzé davant de reactius tals com aigua o amoníac constitueix un repte en catàlisi. De fet, és ben conegut que el fenol no es pot obtenir per reacció directa del benzé amb aigua^[7, 8] (Figura 5.3). De manera similar, tampoc el benzé reacciona amb amoníac

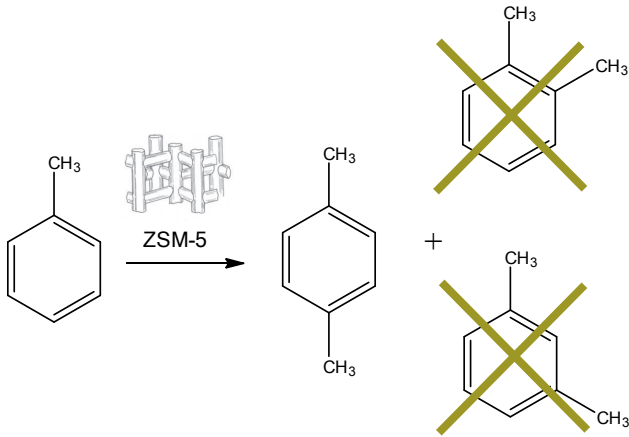


Figura 5.2. Selectivitat de forma.

per donar anilina i la síntesi d'aquest compost, important industrialment, requereix de dues etapes consistents en la nitració seguida de la reducció del grup nitro.^[9] En aquest context, seria d'interès si es pogueren desenvolupar processos alternatius que condugueren directament fenol o anilina per reacció del benzé amb aigua i amoníac respectivament, tal com indica la Figura 5.3. En aquest sentit, vam pensar que l'activació fotoquímica amb llum UV llunyana, del benzé o del NH₃ i H₂O en superfícies, podia donar lloc a la formació directa d'aquests compostos aromàtics, fenol i anilina, de gran interès industrial. En el present capítol es descriuen els resultats que hem aconseguit en aquest procés fotoquímic.

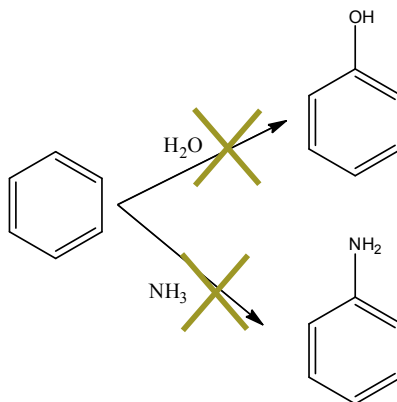


Figura 5.3. Reacció directa del benzé amb H₂O o NH₃ per a donar fenol i anilina.

Els estudis preliminars en la foscor van demostrar que la barreja de vapors de benzé i NH_3 en atmosfera d'aire no dona lloc a la formació de productes fins i tot quan es troba present la zeolita ZSM-5 (Taula 5.1, entrada 1). Aquesta prova control va servir, a més, per a establir el balanç de matèria com a conseqüència de l'adsorció d'una quantitat de benzé a l'interior dels microporus de la zeolita ZSM-5 en la seva forma àcida, en posar-la en contacte amb vapors de benzé, i que no és recuperable per extracció. De fet, anàlisi elemental de combustió de la zeolita després de dur a terme l'assaig control indica la presència de carboni en el sòlid en un percentatge en pes de 0.94%.

Quan estudis similars es van dur a terme per irradiació del sistema amb llum UV profunda es van obtenir, segons les condicions, fenol i anilina, acompanyat de vegades de la formació de CO_2 i CO. La Taula 5.1 resumeix les dades obtingudes i les condicions d'irradiació utilitzades.

Així, en un primer assaig (Taula 5.1, entrada 2) es va dur a terme la irradiació de vapors de benzé en presència d'una atmosfera aeròbica que contenia una certa quantitat d'amoniac. En aquestes condicions es va observar la desaparició d'un elevat percentatge de benzé de la fase gas, tal com indica la columna de la Taula 5.1 corresponent a conversió. Part d'aquest benzé es va transformar en CO_2 i CO, que es detecta en la fase gasosa del

sistema. La formació de CO_2 i CO podria provenir de la descomposició per oxidació degradativa del benzé o fenol, tot i requerint la presència d'oxigen molecular. En aquest sentit, d'acord amb la Taula 5.1, l'observació d'aquests gasos va gairebé sempre acompanyada de la detecció de fenol.

Una altra part del benzé es troba absorbida a la superfície del sòlid ZSM-5. De fet, aquest material conté una quantitat de carboni substancialment superior a la que es mesura en la prova control portada a terme en la foscor. L'extracció del sòlid permet recuperar part del benzé adsorbit, sent el fet més notable l'observació de la formació d'un cert percentatge de fenol. Convé fer notar que encara que la reacció es va dur a terme en contacte amb una atmosfera que contenia NH_3 , la formació d'anilina no va poder ser detectada en aquestes condicions (Taula 5.1, entrada2).

Taula 5.1. Conversió i selectivitat de la reacció fotoquímica de benzé i aigua o amoníac sobre zeolita H-ZSM-5 (Si/Al 26.5). Condicions de reacció: Irradiació de 1.15 mmol de benzé a temperatura ambient en presència de 250 mg d'H-ZSM5. Longitud d'ona 185 nm.

Assaig	Atmosfera (mmol)			Conversió (%)	Balanç molar (%)	Rendiments (%)			
	N_2	O_2	NH_3			CO_2 ^[a]	CO ^[a]	fenol ^[b]	anilina ^[b]
1 ^[c]	17	4	0.53	<5	94.6	--	--	--	--
2	17	4	0.53	78	85.9	5.3	5.3	1.6	--
3	21	--	--	89	22.5	0.3	0.08	10	--
4 ^[d]	21	--	--	69	78.3	5.6	--	0.5	--
5	17	4	3.87	51	80.7	--	--	--	6
6 ^[e]	21	--	--	81	35	1.6	--	--	--

[a] Determinat en la fase gas i considerant que l'estequiometria de formació és de sis mols de gas per cada mol de benzé consumit.

[b] Determinat després de l'extracció de la zeolita ZSM-5 amb 5 ml d' H_2O després de la reacció sense llum.

[c] Sense llum.

[d] 11 mmol H_2O .

[e] Forma amònica.

A fi de determinar l'origen del fenol i, en particular, la procedència de l'àtom d'O₂, vam dur a terme assaigs addicionals en què varem eliminar l'O₂ molecular present en l'atmosfera de l'assaig anterior o vam reduir la quantitat d'H₂O que contenia la zeolita ZSM-5. Tal com indica la Taula 5.1, quan la reacció amb UV llunyana del benzé en contacte amb la zeolita ZSM-5 es va dur a terme en una atmosfera que no contenia O₂, vam observar igualment la formació de fenol, fins i tot en un percentatge més elevat que quan l'O₂ i el NH₃ estaven presents en el sistema. Per altra banda, quan la irradiació es portà a terme en una atmosfera que no contia O₂, i on es va reduir considerablement l'aigua present a la ZSM-5, vam observar una disminució considerable en la formació de fenol (Taula 5.1, entrada 4).

Aquestes dades suggereixen que el fenol es forma per reacció entre benzé i aigua, promoguda per llum UV llunyana i que l'O₂ no està implicat en el procés. Una explicació raonable per a la formació del fenol, per reacció de benzé i aigua, implicaria la fotòlisi de l'H₂O per generar radicals hidroxil i àtoms d'hidrogen. Seguidament el radical hidroxil, com que és una espècie molt electrofílica, atacaria l'anell de benzé, i en resultaria la formació de fenol. La formació de fenol per reacció del benzé amb radicals hidroxil es troba ben documentada en la literatura.^[10-12] Igualment hem comentat anteriorment que és conegut que la irradiació amb 185 nm de l'aigua produeix aquest tipus de radicals hidroxil amb una gran eficiència. La Figura 5.4 resumeix la proposta mecanística per racionalitzar la formació del fenol. D'altra banda, la formació d'anilina podria provenir de l'atac del radical •NH₂ (aminil) al benzé. Aquest radical aminil provindria del trencament homolític de l'enllaç NH de la molècula de NH₃ després de ser excitada amb llum UV llunyana. Aquest procés és anàleg al de la generació de radicals hidroxil per trencament de la molècula d'H₂O. El radical aminil es comportaria com un electròfil capaç d'atacar a l'anell de benzé donant lloc a l'anilina.

Per tal d'afavorir la formació d'anilina per reacció entre el benzé i l'amoniac i desafavorir la formació de fenol, vam dur a terme un altre assaig on vam augmentar el percentatge d'amoniac present en la fase gas

(Taula 5.1, entrada 5). En aquestes condicions vam observar la formació d'anilina, no vam detectar la presència de fenol.

En un intent d'augmentar la selectivitat cap a la formació d'anilina, vam procedir a realitzar una altra reacció fotoquímica on la fase gas contenia exclusivament N_2 ; la zeolita ZSM-5 emprada es troba en la seva forma amònica. No obstant això, en aquestes condicions, no vam poder detectar la presència d'anilina ni de fenol. Aquest fet podria ser a causa de la no difusió del benzé per l'interior dels canals de la ZSM-5 quan el catió NH_4^+ està ocupant els espais interiors.

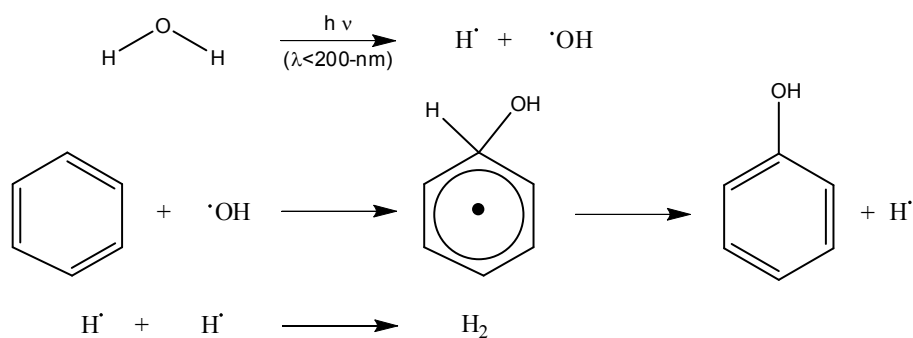


Figura 5.4. Mecanisme proposat per a la formació de fenol.

A la vista de les dades de la Taula 5.1 es pot concloure que com a norma general el balanç molar disminueix a mesura que la conversió augmenta, per la qual cosa aquests balanços molars són notablement insatisfactoris en alguns casos (Taula 5.1, entrades 3 i 6). Aquest fet podria donar-se a causa de l'existència de reaccions secundàries on els productes formats inicialment pateixen una reacció consecutiva posterior a causa de la seva major reactivitat. En efecte, el problema general en la funcionalització del benzé és que la reactivitat del fenol i la de l'anilina és molt més gran que

la del benzé, de manera que aquests productes primaris tendeixen a patir descomposició en les reaccions de formació. Un altre problema addicional consisteix en què, a diferència d'allò que comentat en els capítols d'activació del metà i de l'età, en el cas present, la irradiació fotoquímica no és selectiva, i pot irradiar simultàniament tant la superfície de la zeolita ZSM-5 present en el reactor com l'aigua i l'amoniac present en fase gas, així com el benzé distribuït en la fase gas i en el sòlid. De fet, el benzé, així com els seus productes primaris fenol i anilina, posseeixen una absorció molt intensa en l'UV i, per tant, poden patir reacció fotoquímica en fase gas sense necessitat d'estar adsorbits a l'interior del sòlid. Així, una observació general en aquest capítol va ser la formació de pel·lícules de material no identificat damunt de les parets del fotoreactor. Encara que la natura d'aquest material no va poder ser determinada, la coloració (entre marró i roig) i el fet de no ser analitzable per cromatografia de gasos suggereixen que es tracta d'un material d'elevat pes molecular. Pel que fa a la formació de compostos polimèrics acolorits convé esmentar que la formació de polianilines per oxidació d'anilina és un procés ben conegut en la literatura^[5, 13, 14] i que aquestes polianilines poden presentar diferents coloracions des del vermell al verd depenent de seu estat d'oxidació.

Amb l'objecte d'avançar en el coneixement de les causes per les quals el balanç molar és incomplet es va dur a terme un estudi per espectroscòpia de RMN de ^{13}C en estat sòlid del material ZSM-5 emprant benzé marcat isotòpicament amb ^{13}C . La sèrie d'espectres obtinguts es mostra a la Figura 5.5. Com es pot veure allà, temps curts d'irradiació permeten l'observació d'un pic intens a 128 ppm corresponent al benzé adsorbit juntament amb pics poc intensos a la zona alifàtica. La prolongació del temps d'irradiació dona lloc a una disminució gradual del pic corresponent al benzé i un augment en la intensitat dels pics corresponents a carbonis alifàtics juntament amb l'aparició de senyals atribuïbles a l'anilina quan la irradiació es va dur a terme en atmosfera que contenia amoniac.

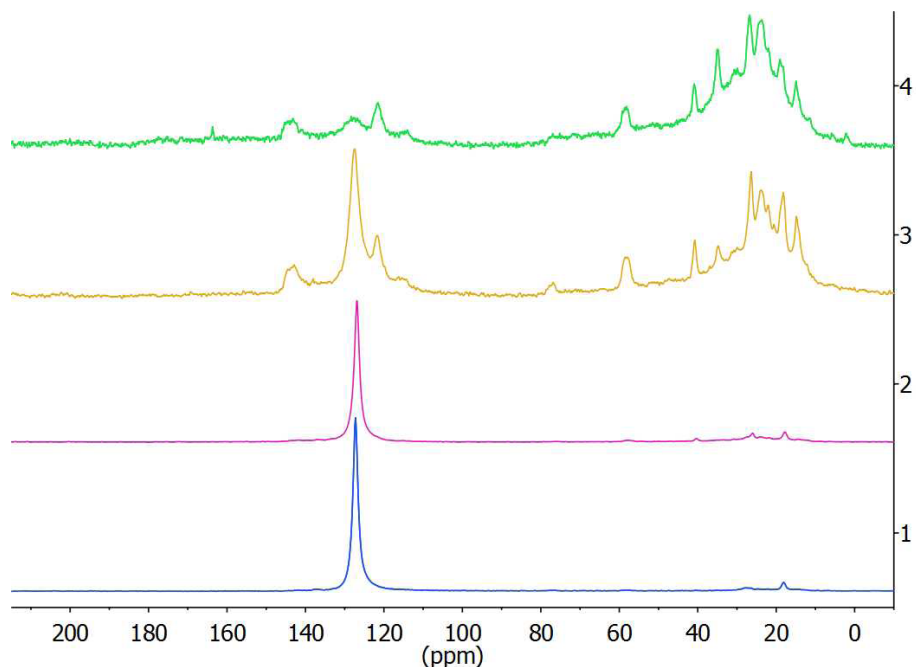


Figura 5.5. Espectres RMN ^{13}C per la irradiació de ZSM-5 185 nm 0.083h (1), 0:25 (2), 1h (3) i 4h (4). Condicions de reacció: 1.5 mmol de benzé marcat isotòpicament amb ^{13}C i 0.53 mols NH_3 i N_2 .

D'aquest estudi de RMN cal destacar com inesperat, l'observació de senyals corresponents a carbonis alifàtics, ja que la formació d'aquest tipus de productes no ha pogut ser detectada ni en les anàlisis de la fase gas, ni en les extraccions del sòlid. La posició d'aquestes bandes seria compatible amb la formació de ciclohexilamina i ciclohexanol. Aquests productes provindrien de la hidrogenació del fenol i l'anilina. Ja que els assajos es duen a terme a temperatura ambient i la zeolita ZSM-5 no és un catalitzador d'hidrogenació, sembla que la formació d'aquests subproductes saturats implicaria d'alguna manera etapes d'activació fotoquímica. La Figura 5.6 resumiria aquesta proposta.

La formació d'aquests compostos requereixen probablement la generació d' H_2 . Tenint en compte els components del sistema, l'origen més probable de l' H_2 hauria de ser l'aigua, bé en fase vapor o adsorbida, i/o l'amoniac en fase gas. Tal com s'ha indicat en capítols anteriors la presència d'hidrogen ha estat detectada en diverses irradiacions incloent la seva detecció per irradiació de la superfície de la zeolita Y.

Per tal de proporcionar alguna evidència experimental a aquesta interpretació, vam procedir a extreure amb aigua àcida la mostra de ZSM-5 després de la irradiació en atmosfera contenint NH_3 i on es detecta la formació d'anilina o en condicions on es detecta fenol. Les Figures 5.7. i 5.8. mostren els espectres de RMN ^{13}C en estat sòlid abans i després de l'extracció havent empleat benzé marcat isotòpicament. S'observa que quan la irradiació es porta a terme en atmosfera de NH_3 , l'espectre de RMN a temps final presenta senyals aromàtiques compatibles amb la formació d'anilina a més dels compostos alifàtics probablement derivats de la hidrogenació d'aquest compost. L'extracció amb aigua àcida elimina del material gran part de l'anilina però roman atrapat en el sòlid una quantitat significativa de subproductes alifàtics.

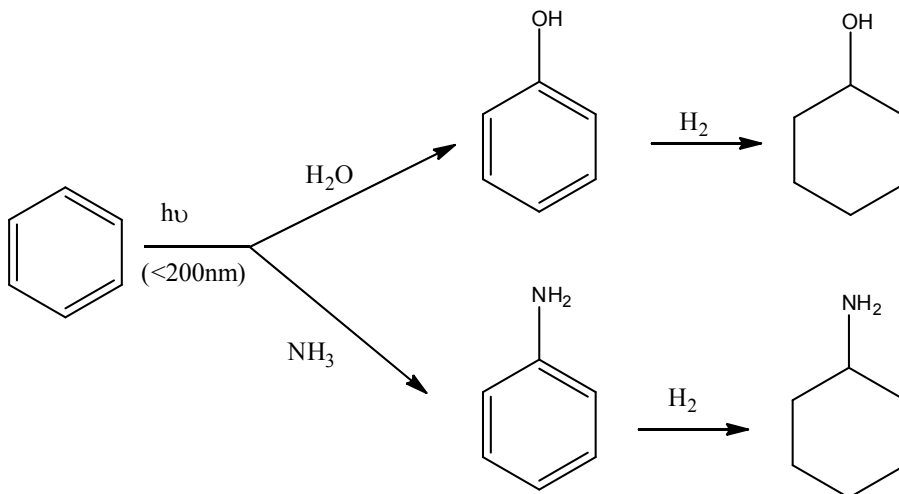


Figura 5.6. Mecanisme proposat per a la formació de subproductes saturats a partir de benzé.

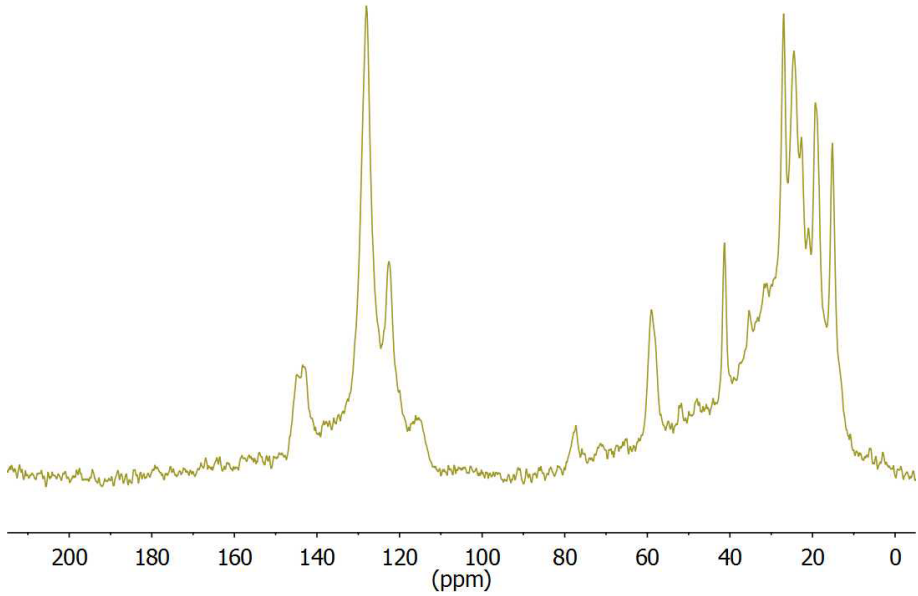


Figura 5.7. Espectre RMN ^{13}C en fase sòlida enregistrat per la irradiació de ZSM-5-185 nm de ^{13}C benzé després de 3 h d'irradiació. Condicions de reacció: 1.5 mmol de ^{13}C benzé i 0.53 mols NH_3 i N_2 .

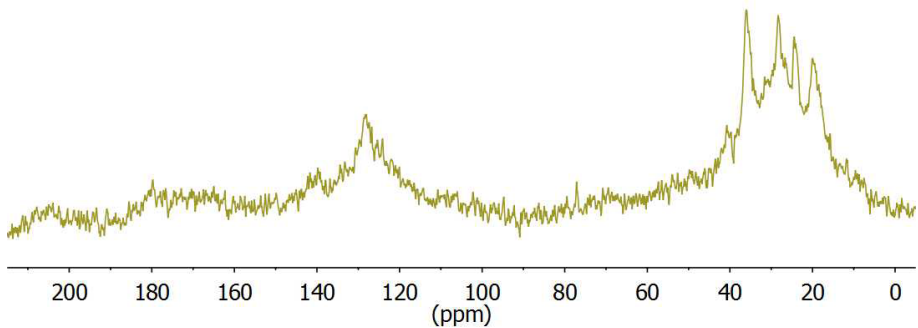


Figura 5.8. Espectre RMN ^{13}C en la fase sòlid enregistrat per la irradiació de ZSM-5-185 nm de ^{13}C -benzé després de 3h d'irradiació i extracció amb H_2O àcida. Condicions d'irradiació: 1.5 mmol de ^{13}C benzé i 0.53 mols NH_3 i N_2 .

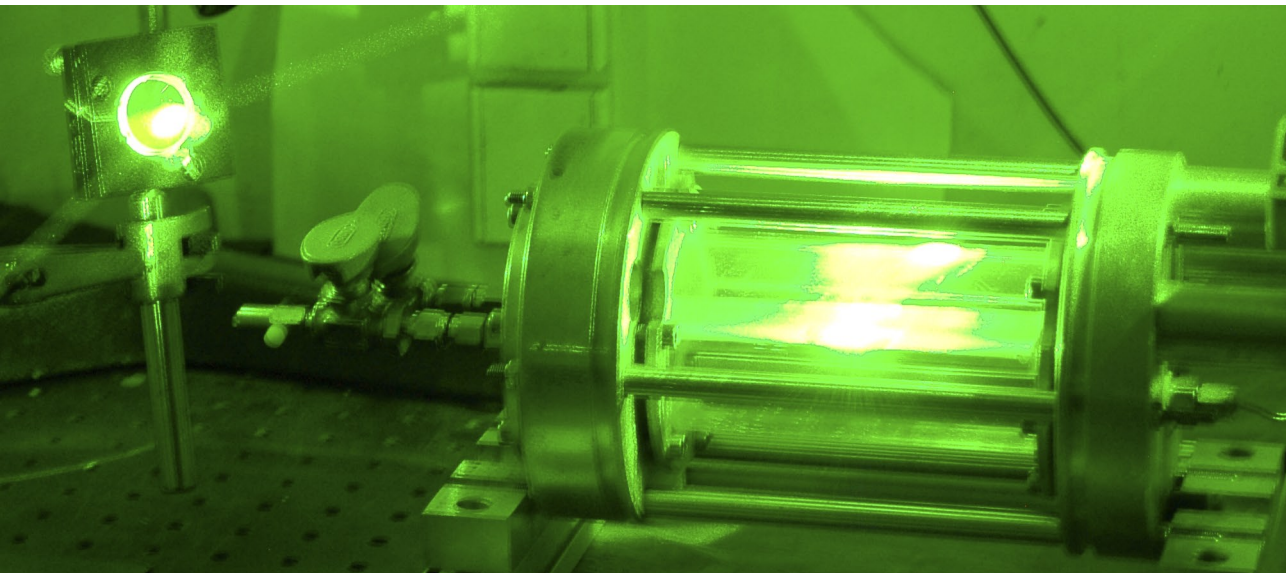
En el present capítol hem mostrat l'activació del benzé amb llum UV llunyana, encara que la selectivitat del procés i els balanços de matèria són insuficients o incompletes. Aquest fet sembla donar-se a causa de la manca de selectivitat de l'activació fotoquímica, ja que els fotons UV llunyans poden produir tant l'activació de la superfície del material com la de l'aigua, amoníac i benzé; i per tant, les reaccions tenen lloc tant en fase gas com a l'interior de la zeolita ZSM-5. Es proposa que la formació del fenol, passa per la reacció del benzé amb radicals hidroxil, generats pel trencament fotoquímico de l'aigua. De la mateixa manera, la formació d'anilina, la qual requereix la presència de concentracions suficients d'amoníac, podria transcórrer per atac del radical aminil damunt el benzé. De manera inesperada, l'espectroscòpia de RMN en estat sòlid ha posat de manifest la formació en el material de quantitats significatives de compostos alifàtics. Es proposa que aquests compostos alifàtics provenen de la hidrogenació del fenol, anilina i del benzé promogut per la llum UV. La formació d'aquests productes així com material polimèric explicarien els baixos balanços de matèria observats per al procés.

1. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García."Selective, Room-Temperature Transformation of Methane to C1 Oxygenates by Deep UV Photolysis over Zeolites", *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133: p. 17257-17261.
2. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García."Conversion of Methane into C1 Oxygenates by Deep-UV Photolysis on Solid Surfaces: Influence of the Nature of the Solid and Optimization of Photolysis Conditions", *Chemistry – A European Journal*, 2012. 18: p. 1820-1825.
3. Adebajo, M.O., R.F. Howe, and M.A. Long."Methylation of benzene with methanol over zeolite catalysts in a low pressure flow reactor", *Catalysis Today*, 2000. 63: p. 471-478.
4. Ahn, J., R. Kolvenbach, S. Al-Khattaf, et al."Methanol usage in toluene methylation with medium and large pore zeolites", *ACS Catal.*: p. Ahead of Print.
5. Corma, A."State of the art and future challenges of zeolites as catalysts", *Journal of Catalysis*, 2003. 216: p. 298-312.
6. Xiong, Y., P.G. Rodewald, and C.D. Chang."On the Mechanism of Toluene Disproportionation in a Zeolite Environment", *J. Am. Chem. Soc.*, 1995. 117: p. 9427-31.
7. Sakamoto, T., T. Takagaki, A. Sakakura, et al."Hydroxylation of benzene to phenol under air and carbon monoxide catalyzed by molybdovanadophosphates", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008. 288: p. 19-22.
8. Zhang, X."Direct hydroxylation of benzene to phenol", *Huaxue Jinzhan*, 2008. 20: p. 386-395.

9. Saha, B., S. De, and S. Dutta."Recent Advancements of Replacing Existing Aniline Production Process With Environmentally Friendly One-Pot Process: An Overview", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2013. 43: p. 84-120.
10. Bremner, D.H., A.E. Burgess, and F.B. Li."Coupling of chemical, electrochemical and ultrasonic energies for controlled generation of hydroxyl radicals. Direct synthesis of phenol by benzene hydroxylation", *Appl. Catal., A*, 2000. 203: p. 111-120.
11. Heath, A.A., F.S. Ehrenhauser, and K.T. Valsaraj. Atmospheric oxidation of benzene: The effect of pH, ionic strength, and temperature on biphenyl formation and yield. 2012. American Chemical Society.
12. Kahan, T.F., R. Zhao, and D.J. Donaldson."Hydroxyl radical reactivity at the air-ice interface", *Atmos. Chem. Phys.*, 2010. 10: p. 843-854.
13. Stejskal, J., P. Kratochvil, and A.d. Jenkins."Polyaniline: forms and formation", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1995. 60: p. 1747-55.
14. Stejskal, J., P. Kratochvil, and A.D. Jenkins."The formation of polyaniline and the nature of its structures", *Polymer*, 1996. 37: p. 367-9.

C6

**Reducció fotocatalítica del
CO₂ a metà per irradiació
amb llum UV llunyana**



L'activació del CO_2 per a donar compostos de reducció és un dels reptes actuals de la química.^[1-3] Una línia d'investigació que està relacionada amb les energies renovables és el reemplaçament dels combustibles fòssils per fonts d'energia sostenibles que no influeixen negativament en el medi ambient.^[4-6] En aquest context una possibilitat és la reducció fotoquímica del CO_2 per donar lloc a metanol, metà i CO entre d'altres productes possibles.^[5-7] La majoria de les estratègies que s'estan estudiant per aconseguir aquesta transformació es basen en l'ús de llum UV o visible en combinació amb un fotocatalitzador.^[8, 9]

En el present capítol es descriu una metodologia innovadora en la qual la reducció fotoquímica del CO_2 es porta a terme mitjançant irradiació amb longitud d'ona UV llunyana (longituds d'ona menors que 200 nm). Els fotons a la zona de l'UV llunyana poden ser absorbits directament per aigua i CO_2 i tenen suficient energia com per produir la fotòlisi monofotònica directa en fase gas d'aquestes dues molècules altament estables. La fotòlisi per irradiació amb llum UV llunyana del CO_2 per donar lloc a CO i àtoms d'oxigen ha estat descrita a la literatura que transcorre amb una alta eficiència quàntica.^[10-12] A més és conegut que la fotòlisi del CO i l' H_2O amb llum UV llunyana en fase gas pot formar alcohols i aldehids entre altres productes.^[13] Però no hi ha res descrit sobre la influència que en presència de sòlids pot exercir en l'eficiència d'aquests processos fotoquímics.

La reacció del CO_2 i H_2O promoguda per irradiació és similar en certa manera la fotosíntesi natural mitjançant llum solar, en la qual aquestes dues molècules són els substrats que donen lloc a la formació de carbohidrats i oxigen.^[14-16] En els capítols anteriors hem demostrat que, de manera anàloga a com passa la fotòlisi directa de l'aigua en fase gas amb formació de radicals per trencament homolític de l'enllaç, els fotons a la zona UV llunyana poden igualment produir el trencament de l'enllaç OH en la superfície de sòlids que d'altra manera són fotoquímicament inerts tant a la radiació UV com a la visible.^[17, 18] La fotoquímica amb llum UV ha estat generalment descartada com un procediment per a produir transformacions d'interès industrial a causa del fet que la majoria de dissolvents i gasos absorbeixen en aquesta regió mentre que alguns cromòfors orgànics poden ser excitats selectivament si se'ls irradia amb major longitud d'ona, en general superior a 250 nm. No obstant, això la fotoquímica amb llum UV llunyana pot ser extremadament útil i d'àmplia aplicació en l'activació de molècules simples i de forma particular en l'activació de H_2O , CO_2 i CH_4 , tant en fase gas com sobre la superfície de sòlids. En aquest context mereix ser comentat que hi ha fonts d'il·luminació simples disponibles comercialment per a efectuar irradiacions a la zona UV llunyana basades en l'emissió del vapor de mercuri (185 nm) o deuteri gas (165 nm). Els materials òpticament transparents en aquesta regió espectral que són els més convenients per construir cel·les i dispositius d'irradiació són els halurs metàl·lics i, particularment, el fluorur de calci.

En aquest capítol descrivim que la irradiació a 185 nm del CO_2 i H_2O és un procediment simple i eficient per promoure la reducció del CO_2 a CH_4 amb un consum d'energia en el rang d'altres processos industrials d'ús massiu com ara el reformat al vapor ("*steam reforming*") o el desplaçament amb vapor d' H_2O ("*water gas shift*"). Encara que l'estratègia descrita aquí no serveix per a la conversió del CO_2 amb llum solar, té en comú l'ocupació de llum i un fotocatalitzador per efectuar la reducció del CO_2 per hidrogen o aigua. En el context de la producció de combustibles solars, el nostre procediment requeriria la conversió de llum solar en energia elèctrica seguida de la

fotoreducció del CO_2 amb llum artificial, però tot i així podria ser competitiva amb la conversió fotocatalítica directa amb llum solar del CO_2 a causa de la major eficiència inherent dels processos monofotònics basats en llum UV llunyana comparada amb els mecanismes que requereixen l'absorció de diversos fotons, com seria el cas si s'emprava llum solar.

Primerament, vam procedir a estudiar la fotoreducció del CO_2 amb hidrogen tant en absència com en presència d'un material sòlid per, a continuació, procedir a determinar quin dels sòlids estudiats proporciona millors conversions de CO_2 .

Reducció del CO_2 amb H_2 promoguda per fotòlisi a 185 nm

6.2.1.

Els gasos H_2 i N_2 no presenten absorció a longituds d'ona de 185 nm, mentre que el CO_2 absorbeix entre 165 i 205 nm.^[19] Quan una barreja de CO_2 i hidrogen, diluït en N_2 , és irradiada a 185 nm, s'observa la formació amb una alta selectivitat de metà, acompanyat per la presència de quantitats molt menors de CO. No s'observa, durant el curs de la irradiació, la presència de metanol o d'altres productes. La Figura 6.1 mostra el perfil temporal de la conversió del CO_2 , així com els rendiments de formació del metà i CO. Com es pot veure en aquesta figura, baix les condicions de reacció assajades, la conversió del CO_2 augmenta quasi linealment amb el temps d'irradiació en

l'interval fins a 3 h. Es van aconseguir altes conversions de CO_2 al voltant del 40% a les 80 h d'irradiació. Aquestes conversions no tenen precedent en l'activació fotoquímica del CO_2 .^[5] És interessant esmentar que l'aparició de CO té lloc amb anterioritat a la formació de CH_4 (vegeu el requadre de la Figura 6.1), aconseguint un baix percentatge quasiestacionari que es manté constant a temps d'irradiació més llargs. En contrast, la formació del CH_4 presenta un període d'inducció, però després d'aquest període inicial, la seva concentració creix en el temps de forma gairebé coincident amb la conversió del CO_2 .

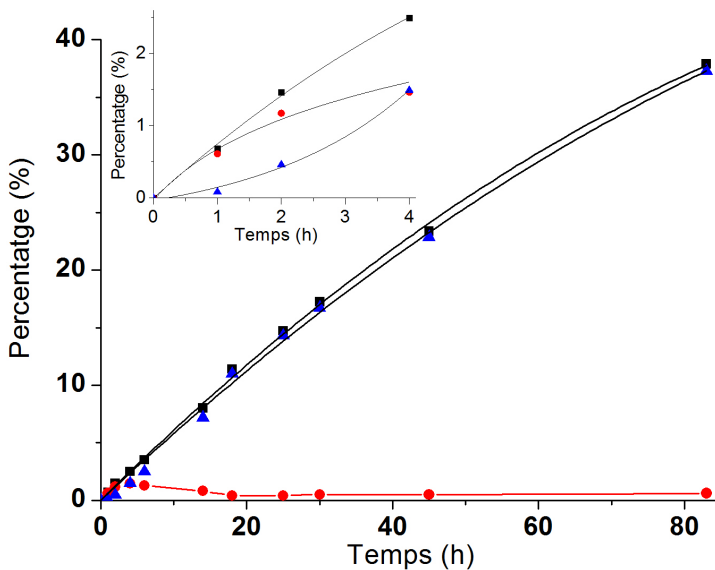
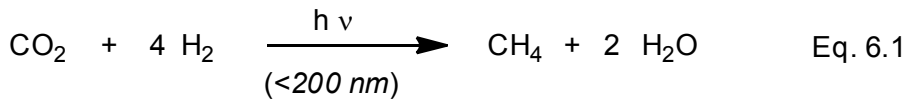


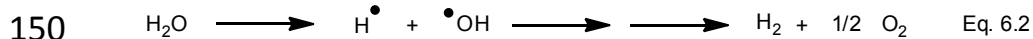
Figura 6.1: Perfil temporal de la conversió CO_2 (■) i rendiment del CO (●) i CH_4 (▲). Llum de 185 nm a 65 °C d'una barreja la composició inicial en volum va ser d' H_2 (44%), CO_2 (45%) i N_2 (11%).

Per tal d'aconseguir informació sobre l'estequiometria de la reacció i particularment els productes que sorgeixen a partir de l'oxigen provinent del CO_2 , es van dur a terme experiments anàlegs utilitzant mostres de CO_2 marcades isotòpicament amb ^{13}C $^{18}\text{O}_2$, seguint-ne la reacció mitjançant espectrometria de masses. Encara que vam detectar la presència de xicotetes quantitats d' $^{18}\text{O}_2$, el producte oxigenat predominant que acompanya la formació de $^{13}\text{CH}_4$ fou l' H_2^{18}O . L'equació 6.1 resumeix l'estequiometria proposada per a la reducció fotoquímica del CO_2 que està d'acord amb els productes detectats.



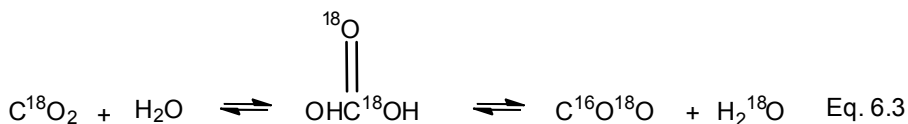
La major part dels estudis duts a terme en el present capítol han fet servir un llum de mercuri que emet a dues longituds d'ona, de 185 nm i 254 nm, sent aquesta segona longitud d'ona la que presenta una major intensitat de llum, corresponent aproximadament al doble que la intensitat emesa a 185 nm (vegeu espectre d'emissió de la làmpada de vapor de mercuri al Capítol 8 Experimental). Experiments de control usant llum filtrada de 254 nm provinents d'un llum de vapor de Hg de baixa pressió, van indicar que els fotons que originen la conversió fotoquímica del metà són els fotons emesos a 185 nm, i l'emissió a 254 nm és completament ineficaç per a promoure la reacció indicada a l'equació 6.1.

Considerant que la fotòlisi directa del H_2O amb llum UV llunyana ha estat un dels processos que van ser estudiats en els primers articles on es descriu l'ús de radiació UV llunyana,^[20] i que aquesta fotòlisi condueix al trencament homolític de l'enllaç OH (equació 6.2) amb un rendiment quàntic proper a la unitat, considerem l'opció d'acoblar la ruptura directa del H_2O amb generació d' H_2 i la reducció fotoquímica del CO_2 . Per estudiar aquesta possibilitat, vam dur a terme la irradiació de CO_2 , diluït amb N_2 saturat d'humitat a temperatura ambient. La relació molar de CO_2 i aigua en el temps inicial va ser d'1 a 20. En aquestes condicions es va observar la generació gradual d'hidrogen, el que indica que l'equació 6.2 està sent operativa. Convé comentar que encara que els fotons UV llunyans poden produir el trencament homolític de l'aigua, tal com indica l'equació 6.2, per generar àtoms d'hidrogen i radicals hidroxil, els assaigs de control emprant indicadors colorimètrics no han estat capaços de detectar la formació de quantitats mesurables de peròxid d'hidrogen en la fase gas. El peròxid d'hidrogen hauria de resultar de l'acoblament de dos radicals hidroxil.



La concentració d'hidrogen provinent de l'aigua, augmenta de forma continuada amb el temps. A més d'hidrogen, vam observar després d'un període d'inducció la formació de metà. Les Figures 6.2 i 6.3 mostren l'evolució temporal de la conversió de CO_2 i formació d'hidrogen i metà quan s'irradia en fase gas una barreja de CO_2 i aigua en proporció 1:20 en absència o en presència d'una hidrotalcita laminar que conté Zn i Ti. En les condicions assajades no vam aconseguir detectar ni la formació de metanol ni la de CO a qualsevol temps d'irradiació. L'absència de CO, que és un producte que ha estat prèviament observat en la fotòlisi de l' CO_2 en presència d'hidrogen, sembla indicar que el trencament homolític directe del CO_2 té lloc a una velocitat considerablement inferior quan hi ha H_2O en el medi. Aquest fet estaria concordant amb l'absorció preferent de fotons per part de l' H_2O .

A fi de determinar l'estequiometria de la reducció del CO_2 per H_2O i la possible evolució d' O_2 durant la fotòlisi, estudiem la reacció emprant CO_2 marcat isotòpicament amb $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, seguint el transcurs de la reacció per espectroscòpia de masses. En aquestes condicions hi ha un excés d' H_2O respecte al $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, hi observem un ràpid intercanvi del ^{18}O des del $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ a l' H_2O així com la formació de $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ i $^{18}\text{O}_2$ en proporcions relatives 100, 0.1 y 0,08%, respectivament. Aquests resultats indicarien que es produeix un equilibri ràpid, possiblement implicant la formació d'àcid carbònic, amb intercanvi d'oxigen entre C^{18}O_2 i H_2^{16}O abans que ocorregui la reacció fotoquímica (equació 6.3). Aleshores, depenent de quina és la proporció inicial $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ tant per al CO_2 com per al H_2O es produeix una evolució cap a aconseguir una distribució estadística a les poblacions de l'oxigen molecular entre ^{16}O i ^{18}O .



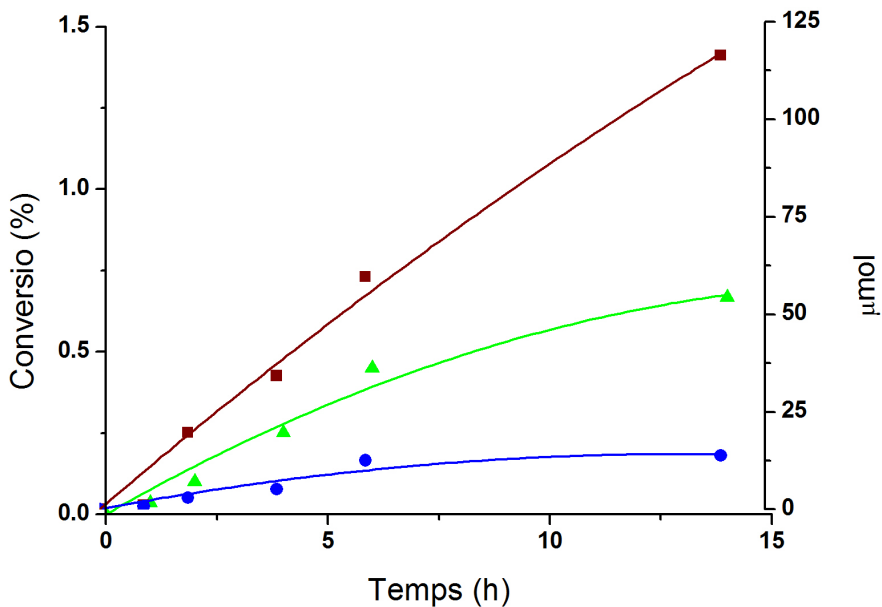


Figura 6.2. Perfil temporal de la conversió de CO₂ (■, eix vertical esquerre) i formació d'H₂ (▲, eix vertical dret) i CH₄ (●, eix vertical dret) durant la irradiació del CO₂ i l'H₂O amb llum UV llunyana. Condicions d'irradiació: llum de mercuri emetent a 185 nm, temperatura del reactor 60 °C, composició de la mescla inicial en volum de CO₂ (9.5 %) i N₂ (90.5%), el sistema conté aigua en proporció 1:1 (H₂O:CO₂).

És convenient indicar que la conversió del CO₂ en presència d'un excés d'H₂O és al voltant de 15 vegades menor que la irradiació del CO₂ en presència d'H₂. Això és a causa que l'hidrogen molecular no absorbeix la radiació a 185 nm i l'aigua té una banda d'absorció intensa a aquesta longitud d'ona.^[21] Encara més, pel fet d'estar en un gran excés, l'H₂O ha d'actuar com a filtre intern i prevé la fotòlisi del CO₂. Per tal d'augmentar la conversió del CO₂ es va dur a terme la fotòlisi amb un excés d'H₂O molt menor. Així, quan es fotolítza una barreja de CO₂ i H₂O en una proporció molar d'1:1 s'aconsegueix fins a 420 μmol d'H₂, 60 μmol de CO i 15 μmol de CH₄ amb un consum d'energia de 20 Gcal*^{mol}⁻¹.

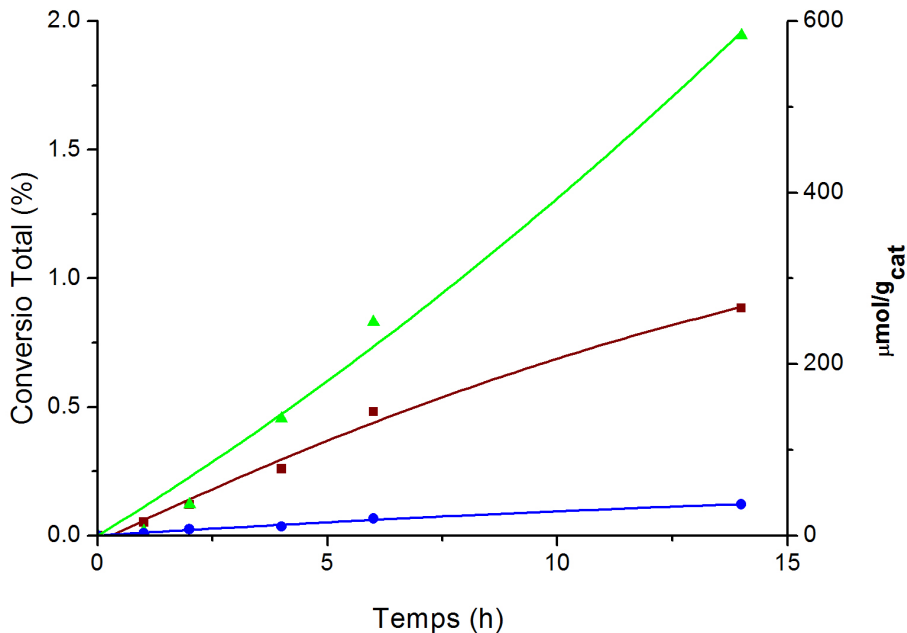


Figura 6.3. Perfils temporals de conversió de CO₂ (■, eix vertical esquerre) i de formació d'H₂ (▲, eix vertical dret) i de CH₄ (●, eix vertical dret) per irradiació de CO₂ i H₂O amb llum ultraviolada llunyana. Condicions d'irradiació: llum de Hg emetent a 185 nm, temperatura de la cambra 60 °C, composició inicial del gas a volum de CO₂ (9.5 %) i N₂ (90.5%), respectivament, i està present la hidrotalcita de Zn/Ti (0.5 g). El sistema es troba saturat amb vapor d'aigua.

Tot i que el metà és el producte final més comú que hem observat en la fotòlisi amb llum UV llunyana del CO₂ tant quan s'emptra H₂ com quan s'usa H₂O com a agent reductor, és previsible que els mecanismes de reacció han de ser diferents almenys en part per als dos substrats. La diferència ha de sorgir del fet que H₂ no absorbeix fotons de 185 nm i, per tant, en aquest cas, la conversió a CH₄ ha de provenir necessàriament de la irradiació del CO₂, probablement que s'aconsegueix usant H₂ tot i que la distribució de productes és la mateixa amb els dos agents, suggereix que la fotòlisi de l'aigua podria actuar exclusivament proporcionant H₂ i que el radical hidroxil i altres espècies intermediàries possibles en la fotòlisi de l'H₂O no haurien d'estar implicades en la formació de CH₄.

En el capítol anterior hem mostrat com la fotòlisi amb llum UV llunyana pot conduir a l'activació de metà per irradiació de la superfície d'un sòlid i que l'eficiència d'aquest procés depèn de la naturalesa d'aquest sòlid.^[17, 18] Així hem presentat que la fotòlisi amb llum UV llunyana dels grups silanols superficials en silicats pot servir per activar metà cap a la formació de productes oxigenats d'un C.^[17, 18]

En el present estudi la situació és una mica diferent, ja que, en contrast al metà, la fotòlisi directa del CO_2 pot tenir lloc en fase gas per irradiació a 185 nm independentment de la presència o absència de qualsevol sòlid. No obstant això, la presència d'una superfície sòlida podria produir un augment en l'eficiència del procés fotoquímic causa de l'adsorció i confinament del CO_2 en un espai 2D o 3D. A més, la presència d'un sòlid podria fer possibles noves rutes al trencament fotoquímic.

Per tal de determinar la influència que superfícies sòlides puguen exercir en la fotòlisi de l' CO_2 a 185 nm, es va dur a terme una sèrie d'assajos en presència de diferents sòlids incloent (Ti)Beta, Beta(OH) i zeolita HY, així com òxids metàl·lics tal com TiO_2 , CeO_2 i MgO . En tots aquests casos, es va observar que la conversió del CO_2 fent servir hidrogen com H_2O com a agent reductor patia una disminució considerable. D'aquesta manera aquests

resultats demostren la influència negativa, que la presència d'aquests sòlids opacs pot exercir en la fotoreducció del CO_2 en fase gas. Vam assajar igualment la influència d'una zeolita de porus gran de caràcter bàsic (KY) i dos hidrotalcites laminars (Zn/Ti LDH i Zn/Ce LDH) com a sòlids promotors de la reducció fotocatalítica del CO_2 amb aigua.

El cas del TiO_2 és interessant de comentar, considerant que aquests experiments es van dur a terme amb una font d'irradiació que conté a més de radiacions de 185 nm, també emissió a 254 nm (vegeu el Capítol 8 d'experimental, que mostra l'espectre d'emissió de la llum de vapor de mercuri utilitzada en l'estudi) i que el TiO_2 , com s'ha descrit, presenta activitat fotocatalítica en la reducció del CO_2 amb llum UV.^[21-24] Per tant, en principi seria possible l'existència d'una sinergia entre la irradiació directa amb llum UV llunyana (185 nm) i la reducció fotocatalítica del CO_2 promoguda pel TiO_2 amb llum UV (254 nm). El fet que la conversió del CO_2 disminueix quan la reacció es porta a terme en presència de TiO_2 indica clarament que la contribució de la fotòlisi directa del CO_2 representa un percentatge molt més gran que la de qualsevol possible conversió fotocatalítica que implicaria l'excitació del TiO_2 i la creació de buits i electrons en aquest semiconductor. Aquesta prevalença de la ruta originada per la llum UV llunyana pot ser fàcilment comprensible considerant que el mecanisme acceptat en la reducció fotocatalítica intervinguda pel CO_2 implica diverses etapes que requereixen l'absorció de llum i que és un procés diferent al que promou la llum UV llunyana que causa la ruptura directa de l'enllaç CO amb un únic fotó.

És conegut que el CO_2 és adsorbit en sòlids bàsics i aquesta adsorció és un dels fenòmens clau en què es basa el desenvolupament de materials eficients per a l'atrapament del CO_2 ^[25-27]. En el cas de zeolites microporoses s'ha demostrat que es pot introduir basicitat per intercanvi dels cations Na^+ per altres cations de metalls alcalins de major radi iònic.^[28, 29] La zeolita Y és un aluminosilicat cristal·lí microporós que posseeix cavitats gairebé esfèriques al voltant d'1.3 nm de diàmetre que es troben interconnectades per finestres al voltant de 0.7 nm desposades tetraèdicament.^[30] D'altra

banda, les hidrotalcites (LDH) són materials laminars que contenen un catió divalent juntament amb una proporció de fins al 30% com a màxim d'un altre catió tri- o tetravalent. Aquest catió tri- o tetravalent últim reemplaça isomòrficament algunes de les posicions en la làmina del catió divalent.^[31, 32] La presència del catió tri- o tetravalent introdueix càrregues positives a la làmina que requereixen la presència d'anions de compensació de càrrega en l'espai interlaminar.^[31, 32] El carbonat és un dels anions que es troba més comunament present en els materials LDH i, fins i tot, si un altre ió està inicialment present en el sòlid, aquest pot ser reemplaçat per carbonat a causa de la major afinitat que presenten les LDH per a aquests anions dinegatius.^[31, 32] Les LDHs han estat també usades per catalitzar reaccions de condensació de compostos carbonílics i de substitució nucleofílica entre d'altres processos.^[33, 34]

Taula 6.1. Conversió de CO₂, balanç molar, selectivitat i consum energètic per a la fotòlisi amb irradiació ultraviolada profund de CO₂ en presència de sòlids bàsics. Condicions de la fotòlisi: mescla de N₂ (90.5%) saturada en aigua i CO₂ (9.5%). Temps d'irradiació, 14 h. Quantitat sòlid 500 mg o la quantitat indicada al peu de la taula. Distribució del catalitzador en forma de capa fina uniforme de superfície 4x13cm² i il·luminat amb una potència de 86 w/cm².

Catalitzador	Conversió de CO ₂ (%)	Balanç molar	Selectivitat		Consum d'energia (Gcal/mol)	μmol H ₂ / (g _{cat} h)	μmol CH ₄ / (g _{cat} h)
			CO	CH ₄			
Sense catalitzador	0.67	96.8	0	100	14.9	9.9 ^[c]	2.1 ^[c]
KY	0.85	98.6	0	100	11.7	63.2	3.1
HT Zn/Ce	1.14	99.9	0	100	8.7	33.1	4.3
HT Zn/Ti	0.88	99.9	0	100	11.2	41.4	3.3
HT Zn/Ti ^[a]	2.21	95.3	0	100	4.5	740	77
HT Zn/Ti ^[b]	1.75	99.9	0	100	5.4	31.2	3.77
MgO	0.23	98.9	0	100	42.8	14	0.63

[a] 100 mg catalitzador.

[b] 50 mg catalitzador.

[c] μ mol CH₄/h.

En aquest context la influència positiva de la presència de la zeolita KY o LDH com a catalitzadors en les fotoreduccions de CO_2 per H_2O pot ser racionalitzada considerant que per la seva basicitat aquests sòlids són adsorbents de CO_2 . Així, a causa de l'adsorció de CO_2 a la superfície d'aquests sòlids, la fotoreducció de CO_2 per aigua, podria ocórrer preferentment sobre la superfície del sòlid on hi hauria una elevada concentració d'aquestes dues molècules. En favor d'aquesta proposta vam dur a terme experiments usant H_2 en lloc d'aigua com a agent reductor. En aquestes condicions i considerant que l'adsorció d' H_2 gas sobre la superfície del sòlid a 60°C deu ser menyspreable en contrast amb la forta absorció de CO_2 , vam observar que la presència de qualsevol dels sòlids juga un paper negatiu reduint la conversió de CO_2 respecte a les conversions que s'observen en absència de qualsevol material. Per tant, la comparació de les conversions en presència de sòlids utilitzant H_2 gas o H_2O com a agent reductor, indiquen clarament les diferències notables en el mecanisme de reacció en funció dels substrats i permeten implementar l'ús de superfícies sòlides com fotocatalitzadors per augmentar la conversió de CO_2 a la fotòlisi amb llum UV llunyana.

Respecte a la possibilitat que les LDH de (Zn/Ti) o (Zn/Ce) actuaren simplement com sòlids adsorbents de CO_2 o si, a més de la seva capacitat d'adsorció aquestes LDH contenint Zn, promouen la reducció de CO_2 també fotocatalíticament, absorbint llum i injectant-la al CO_2 , és digne de comentar la diferència en el comportament d'aquestes LDH de Zn respecte a altres LDHs bàsiques o MgO. En principi, totes les LDH així com el MgO haurien adsorbir quantitats significatives de CO_2 si l'adsorció fos l'únic factor que operés en el mecanisme de reacció, és a dir, no hi hauria fotocatàlisi. Totes elles haurien de mostrar un comportament similar activant la reacció. Aparentment aquest no és el cas, i la composició de les LDH i la naturalesa del sòlid juguen un paper en la fotoreducció del CO_2 . Aquesta influència dels metalls presents en el LDH i particularment el fet que les LDH de Zn tinguen activitat fotocatalítica per promoure el trencament de l' H_2O ^[35] suggereixen que també en el cas que ens ocupa hi ha alguna contribució de fotocatàlisi quan la fotòlisi es porta a terme

C6

en presència de certs LDH. Per tant, sembla que, per tal de desenvolupar materials més actius per dur a terme la reducció fotocatalítica del CO_2 , els sòlids s'haurien de combinar amb una elevada capacitat d'adsorció del CO_2 juntament amb una fotoresposta a la longitud d'ona de la irradiació. Considerant l'àmplia diversitat en els metalls que poden estar presents en la composició de hidrotalcites, aquests materials posseeixen un gran potencial per a dur a terme la reducció fotocatalítica del CO_2 .

En el present capítol hem mostrat que la fotòlisi a 185 nm del CO_2 en presència d' H_2 o d' H_2O , condueix a la formació de CH_4 . Quan l'agent reductor és H_2O hi ha la possibilitat d'augmentar l'eficiència del procés duent a terme la reacció a la superfície de sòlids d'una basicitat adequada. El consum d'energia per mol de CO_2 convertit varia depenent de les condicions, però quan és H_2O l'agent reductor és de $4.5 \text{ Gcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CO}_2$ convertit. Aquest valor està en el mateix rang que altres processos industrials que es duen a terme a gran escala com ara el reformat de metà al vapor.^[17, 18] Els nostres resultats obrin la possibilitat d'emprar sòlids com a fotocatalitzadors per a augmentar l'eficiència en la fotoreducció del CO_2 amb H_2O utilitzant radiació de longitud d'ona en l'UV llunyà.

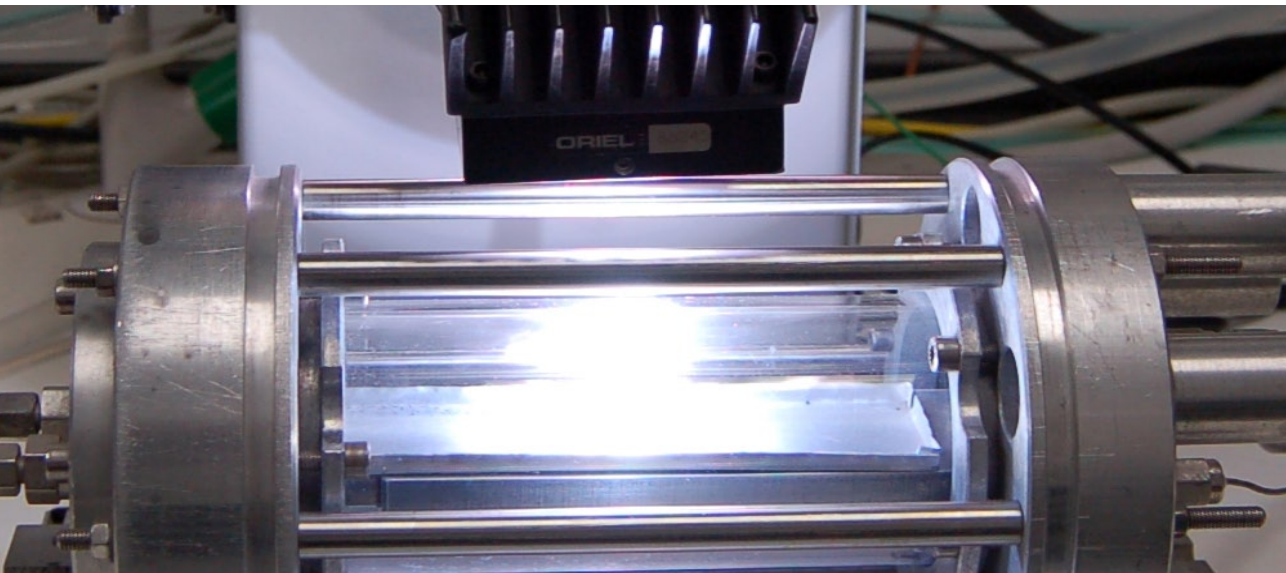
1. Anpo, M., H. Yamashita, Y. Ichihashi, et al. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: Effects of the structure of the active sites and the addition of Pt", *Journal of Physical Chemistry B*, 1997. 101: p. 2632-2636.
2. Sayama, K. and H. Arakawa. "Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZrO₂ catalyst", *Journal of Physical Chemistry*, 1993. 97: p. 531-533.
3. Song, C.S. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing", *Catalysis Today*, 2006. 115: p. 2-32.
4. Centi, G. and S. Perathoner. "Towards Solar Fuels from Water and CO₂", *ChemSusChem*, 2010. 3: p. 195-208.
5. Hammarstrom, L. and S. Hammes-Schiffer. "Artificial Photosynthesis and Solar Fuels", *Accounts of Chemical Research*, 2009. 42: p. 1859-1860.
6. Roy, S.C., O.K. Varghese, M. Paulose, and C.A. Grimes. "Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons", *ACS Nano*, 2010. 4: p. 1259-1278.
7. Serpone, N., D. Lawless, and R. Terzian. "Solar fuels: status and perspectives", *Solar Energy*, 1992. 49: p. 221-34.
8. Hwanga, J.-S., J.-S. Changa, S.-E. Parkb, et al. "Photoreduction of carbondioxide on surface functionalized nanoporous catalysts", *Top. Catal.*, 2005. 35: p. 311-319.
9. Mori, K., H. Yamashita, and M. Anpo. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide photocatalysts", *RSC Adv.*, 2012. DOI: 10.1039/c2ra01332k.

10. Mahan, B.H."Photolysis of carbon dioxide", J. Chem. Phys., 1960. 33: p. 959-65.
11. Reeves, R.R., P. Harteck, B.A. Thompson, and R.W. Waldron."Photochemical equilibrium studies of carbon dioxide and their significance for the Venus atmosphere", J. Phys. Chem., 1966. 70: p. 1637-40.
12. Warneck, P."Reactions of ¹D oxygen atoms in the photolysis of carbon dioxide", Discuss. Faraday Soc., 1964. No. 37: p. 57-65.
13. Bar-Nun, A. and H. Hartman."Synthesis of organic compounds from carbon monoxide and water by UV photolysis", Orig Life, 1978. 9: p. 93-101.
14. Bard, A.J. and M.A. Fox."Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen", Accounts of Chemical Research, 1995. 28: p. 141-5.
15. Gratzel, M."ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS - WATER CLEAVAGE INTO HYDROGEN AND OXYGEN BY VISIBLE-LIGHT", Accounts of Chemical Research, 1981. 14: p. 376-384.
16. Gust, D., T.A. Moore, and A.L. Moore."Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction", Accounts of Chemical Research, 2001. 34: p. 40-48.
17. Sastre, F., V. Fornes, A. Corma, and H. Garcia."Selective, Room-Temperature Transformation of Methane to C1 Oxygenates by Deep UV Photolysis over Zeolites", Journal of the American Chemical Society, 2011. 133: p. 17257-17261.
18. Sastre, F., V. Fornes, A. Corma, and H. Garcia."Conversion of Methane into C1 Oxygenates by Deep-UV Photolysis on Solid Surfaces: Influence of the Nature of the Solid and Optimization of Photolysis Conditions", Chemistry-a European Journal, 2012. 18: p. 1820-1825.
19. Parkinson, W.H., J. Rufus, and K. Yoshino."Absolute absorption cross section measurements of in the wavelength region 163-200 nm and the temperature dependence ", Chemical Physics, 2003. 293: p. 251-256.
20. Getoff, N. and G.O. Schenk."Primary products of liquid water photolysis at 1236, 1470 and 1849 nm", Photochem. Photobiol., 1968. 8: p. 167-178.
21. Koci, K., L. Obalová, L. Matejová, et al."Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂", Appl. Catal. B-Environ., 2009. 89: p. 494-502.
22. Dey, G.R."Chemical Reduction of CO₂ to Different Products during Photocatalytic Reaction on TiO₂ under diverse Conditions: an Overview", J. Nat. Gas Chem., 2007. 16: p. 217-226.

23. Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surf. Sci. Rep.*, 2008. 63: p. 515-582.
24. Ilie, M., B. Cojocaru, V.I. Parvulescu, and H. Garcia. "Improving TiO₂ activity in photo-production of hydrogen from sugar industry wastewaters", *International Journal of Hydrogen Energy*. 36: p. 15509-15518.
25. Gascon, J., U. Aktay, M.D. Hernandez-Alonso, et al. "Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts", *Journal of Catalysis*, 2009. 261: p. 75-87.
26. Lavalley, J.C. "Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules", *Catalysis Today*, 1996. 27: p. 377-401.
27. Plaza, M.G., C. Pevida, A. Arenillas, et al. "CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons", *Fuel*, 2007. 86: p. 2204-2212.
28. Barthomeuf, D. "Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1996. 38: p. 521-612.
29. Barthomeuf, D., G. Coudurier, and J.C. Vedrine. "Basicity and basic catalytic properties of zeolites", *Materials Chemistry and Physics*, 1988. 18: p. 553-575.
30. Meier, W.M., D.H. Olson, and C. Baerlocher. "Atlas of Zeolite Structure Types", *Zeolites*, 1996. 17: p. 1-229.
31. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari. "Hydrotalcite type anionic Clays: preparation, properties and applications", *Catalysis Today*, 1991. 11: p. 173-301.
32. Miyata, S. "Anion-exchange properties of hydrotalcite like compounds", *Clays and Clay Minerals*, 1983. 31: p. 305-311.
33. Climent, M.J., A. Corma, S. Iborra, and J. Primo. "Base catalysis for fine chemicals production Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavanones of pharmaceutical interest", *Journal of Catalysis*, 1995. 151: p. 60-66.
34. Sels, B.F., D.E. De Vos, and P.A. Jacobs. "Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2001. 43: p. 443-488.
35. Silva, C.u.G., Y.s. Bouizi, V. Fornés, and H. García. "Layered Double Hydroxides as Highly Efficient Photocatalysts for Visible Light Oxygen Generation from Water", *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131: p. 13833-13839.

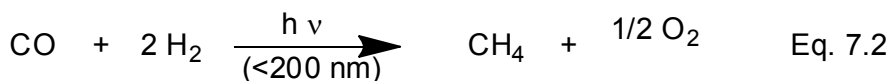
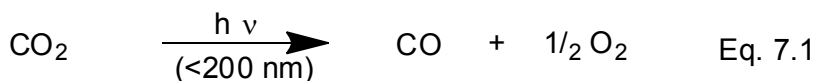
C7

**Generació d' H_2 o CH_4
a partir de CO_2 per
reducció en dues etapes**



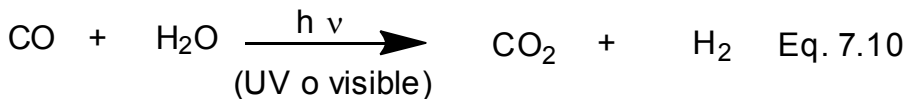
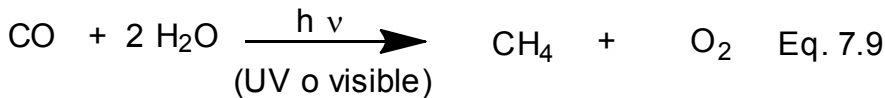
Com venim comentant a la present tesi doctoral, la reducció fotocatalítica del CO_2 podria servir per a obtenir d'una manera sostenible combustibles que puguin ser emprats en el transport.^[1-5] En el capítol anterior s'ha descrit la reducció fotocatalítica amb llum UV llunyana de CO_2 emprant H_2 o H_2O com a agent reductor. Tenint en compte que el CO_2 presenta absorció entre 180 i 200 nm hem observat que, tal com hem descrit en el capítol anterior, la fotorreacció del CO_2 amb H_2 transcorre en absència de qualsevol sòlid en fase gas amb elevats rendiments. És més, per a aquest procés de reducció fotoquímica la presència de sòlids juga un paper advers, disminuint les conversions de CO_2 que s'aconsegueixen a un temps determinat.

La consideració del mecanisme del procés de fotorreducció del CO_2 per H_2 en absència de qualsevol sòlid porta a proposar que el substrat que absorbeix llum és el CO_2 el qual, considerant l'energia tan elevada d'un fotó a la zona de l'UV llunyana, podria patir ruptura homolítica de l'enllaç C-O per donar CO que de fet s'observa com a producte primari a temps curts de reacció. A partir del CO, les següents etapes podrien implicar alguna forma de C elemental com a intermedi de reacció seguida d'hidrogenació no catalitzada per H_2 gas, possiblement amb la formació de metilè com a intermedi. Les equacions 7.1 a 7.7 descriuen els processos elementals que podrien justificar la formació de CH_4 per irradiació de CO_2 , justificant la presència de xicotetes quantitats de CO en la mescla de reacció.



A la vista d'aquest mecanisme de reacció seria possible considerar un procés d'activació del CO_2 en dues etapes. En la primera d'elles, la irradiació del CO_2 es faria en fase gas i, en absència de qualsevol agent reductor amb llum de longitud d'ona de la zona de l'UV profund, hauria de donar lloc a la formació de CO o CO més C i O_2 . Sorprenentment no hem trobat a la bibliografia l'estudi de la fotòlisi directa del CO_2 en absència d'agents reductors que contenen hidrogen, de manera que aquesta primera etapa en fase gas mereix ser estudiada. La segona etapa consistiria en la reacció del CO amb un agent reductor. Desacoblar aquesta segona etapa consisteix en la irradiació del CO de la primera, on el substrat a irradiar és el CO_2 ; aquest fet permetria l'ocupació de condicions diferents que les que són necessàries per activar el CO_2 . Així la reacció del CO amb agents reductors que contenen H_2 es podria dur a terme irradiant amb radiació de longituds d'ona majors que les que són necessàries en el capítol anterior per activar el CO_2 . En particular seria interessant provar longituds d'ona de l'UV proper i fins i tot llum visible o llum solar. En aquestes condicions es requeriria l'ús d'un fotocatalitzador que fóra capaç d'activar el CO. Tenint en compte l'elevada reactivitat del CO que

és capaç de coordinar-se com lligant amb centres metàl·lics, a més de la seua naturalesa anfotèrica, capaç d'actuar com a espècie acceptora o donadora d'electrons, reduint-se a formaldehid o altres espècies, i oxidant-se a CO_2 , la fotoreactivitat d'aquesta espècie seria completament diferent a la del CO_2 . En altres paraules un procés en dues etapes permetria la irradiació del CO_2 en fase gas amb llum UV llunyana per formar CO i la posterior irradiació del CO amb llum visible o solar emprant un fotocatalitzador. Les equacions 7.7 a 7.10 resumeixen aquesta hipotètica ruta d'activació del CO_2 tenint el CO com a compost intermedi.



A la vista d'aquestes consideracions, seria possible una ruta en dues etapes d'activació de CO_2 . El present capítol descriu els resultats que s'obtenen per:

- Irradiació del CO_2 en fase gas amb llum UV llunyana.
- Irradiació fotocatalítica del CO en presència de compostos contenint H_2 .

Els resultats que es presenten ací són d'interès en el context de desenvolupar processos que tinguen com a material de partida el CO_2 .

Irradiació directa en fase gas amb
llum de longitud d'ona de 185nm
del CO₂ en absència de sòlids

7.2.1.

En el capítol anterior hem comentat com la irradiació del CO₂ amb llum UV llunyana de 185 nm pot ser promoguda per la presència de materials bàsics quan la irradiació es porta a terme amb un gran excés de vapor d'H₂O. Les condicions del capítol anterior presentaven un excés de fins a 20 vegades la quantitat d'H₂O respecte al CO₂. El motiu d'aquest excés tan gran és la dificultat d'aconseguir mostres on el vapor d'H₂O estiguera en una quantitat inferior. La presència de vapor d'H₂O pot tenir un paper desfavorable en la conversió del CO₂ a causa que l'H₂O presenta un coeficient d'absorció molar en l'UV llunyà superior al del CO₂, un fet que implica que aquesta molècula actua en certa manera com a filtre intern evitant la irradiació directa del CO₂.^[6]

Per tal de superar aquest problema, en aquesta secció es descriuen els resultats de dues irradiacions amb llum UV llunyana alternatives on s'ha procedit a reduir la proporció d'H₂O present en el medi bé mitjançant

deshidratació parcial amb H_2SO_4 , alimentant el reactor amb gasos que han bombollejat en aquest àcid o bé mitjançant la irradiació a temperatura per baix del punt de congelació de l' H_2O amb el que es redueix notablement la pressió de vapor d' H_2O en la fase gas del fotorreactor.

Els resultats obtinguts en aquestes dues condicions es resumeixen a la Taula 7.1.

Taula 7.1. Irradiació directa amb llum de longitud d'ona de 185nm del CO_2 en absència de sòlids. Temps d'irradiació, 4h.

Condicions	Conversió total (%)	Balanç molar (%)	Rendiment (%)	
			CO	CH_4
Gasos saturats d' H_2O	0.2	97	0	0.7
Temperatura inferior al punt de congelació	0.7	97	0.7	--
Gasos assecats mitjançant H_2SO_4	1.7	99.9	0.2	1.5

Com es pot veure a la Taula 7.1 quan la irradiació es porta a terme amb un menor contingut d'aigua s'aconsegueixen conversions de CO_2 notablement superiors a les que s'han presentat en el capítol anterior per a les irradiacions en presència d'un excés d' H_2O . Dels dos experiments duts a terme en el present capítol, aquell en què certa quantitat d'aigua va estar present (gasos assecats amb H_2SO_4) va donar lloc a un alt contingut en CH_4 , el qual va ser el producte observat amb una selectivitat superior al 90%. Per a aquest procés se suggereix un mecanisme com l'indicat en les equacions 7.1 a 7.4. En elles, de forma independent, té lloc la fotòlisi de l' H_2O per generar

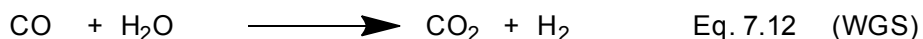
H_2 i O_2 i la fotòlisi de CO_2 a CO , C elemental, carbè i CH_4 . Aquests dos últims processos requereixen la presència d' H_2 format en la fotòlisi de l' H_2O .

En contrast, la reacció de deshidratació que va ser duta a terme disminuint la temperatura de la cel·la va donar lloc com a únic producte de reacció el CO i, com resultaria lògic, considerant l'absència d'aigua i qualsevol altra font d'hidrogen en el medi, no es va formar cap hidrocarbur. En aquest procés la formació de carboni elemental pot tenir lloc igualment encara que el balanç de matèria (96%) indica que el contingut de carboni elemental, cas de formar seria baix.

En qualsevol cas els experiments mostrats en el present capítol proven clarament que un procés possible per a l'activació del CO_2 en seria la irradiació directa amb radiacions UV de la zona llunyana en presència o absència d'un substrat que continguera H_2 .

Vam dur a terme una sèrie d'irradiacions en què vam emprar, en primer lloc llum, solar simulada i un fotocatalitzador per tal de promoure la reacció del CO amb H₂O.

Entre els fotocatalitzadors assajats, alguns d'ells van donar una fotoactivitat nul·la o menyspreable, observant-se en el millor dels casos una conversió de CO inferior al 5% a temps d'irradiació entorn a les 24h. La llista de fotocatalitzadors per als quals no es va observar cap conversió en el CO inclou CdS, ZnS, Ga₂O, i ZnO i el material reticular orgànic de coure Cu₃(BTC)₂ (BTC: Benzè-1,3,5-tricarboxilat). En els casos de l'Bi₂O₅ i V₂O₅ es va observar una conversió detectable del CO però sensiblement inferior al 5%.



En contrast amb aquests resultats preliminars, l'ús de P25 TiO₂ o CeO₂ modificats amb nanopartícules metàl·liques van donar lloc a conversions significatives de CO, el qual es va transformar en presència d'aigua en CO₂ amb evolució d'H₂. Les equacions 7.11 i 7.12 resumeixen el procés fotocatalític promogut per llum solar en presència de TiO₂ i CeO₂ modificats per metalls nobles. Aquesta equació és coneguda en la literatura química

com desplaçament amb vapor d'aigua ("water gas shift", WGS), la qual és duta a terme a escala industrial per tal d'aconseguir generació d' H_2 a partir de l'aigua i evitar la presència de CO en determinats efluent gasosos. De fet, la reacció WGS va acoblada amb la de reformat al vapor ("Steam Reforming", SR) i, en conjunt, les dues produeixen la generació d' H_2 i CO_2 a partir de l' H_2O i hidrocarburs o carbó mineral.^[7-9] Convé fer notar que la reacció de WGS és duta a terme industrialment a temperatures superiors al voltant dels $350^\circ C$ i sense irradiació fotoquímica. En contrast, els resultats que descrivim en el present capítol han estat obtinguts a temperatura ambient utilitzant llum solar simulada o llum visible com a energia per promoure el procés de trencament de l'aigua i formació d' H_2 . Com a fotocatalitzadors vam emprar sis òxids de titani modificats que contenen nanopartícules metàl·liques i altres tres òxids de ceri, que contenen al seu torn nanopartícules d'Au depositades sobre la seua superfície. La Taula 7.2 conté una llista dels materials emprats com fotocatalitzadors, les seues propietats texturals i dades analítiques més rellevants.

Taula 7.2. Materials emprats com a fotocatalitzadors que contenen un metall noble i les seues propietats texturals i dades analítiques.

Fotocatalitzador	Contingut de metall (pes %)	Àrea superficial BET (m^2/g)	Grandària de la nanopartícula (nm)
P25 TiO_2	--	50	--
CeO_2	--	250	--
Pd/TiO_2	1	50	5-10
Cu/TiO_2	1	50	15-30
Pt/TiO_2	1	50	10
Au/TiO_2	1	40-50	20
Ag/TiO_2	1	50	15-20
$Au/CeO_2(0.2)$	0.2	252	3-8
$Au/CeO_2(0.5)$	0.5	252	3-8
$Au/CeO_2(1)$	1	252	1-3

La irradiació amb llum solar simulada dels òxids de titani i de ceri modificats amb nanopartícules metàl·liques en contacte amb CO saturat amb vapor d'H₂O va donar lloc en tots els casos a la formació de CO₂ i H₂ amb rendiments variables dependent de cada fotocatalitzador.

A la vista dels resultats indicats a la Taula 7.3 cal concloure que, tot i que el TiO₂ P25 i el CeO₂ mostren una activitat baixa per promoure la versió

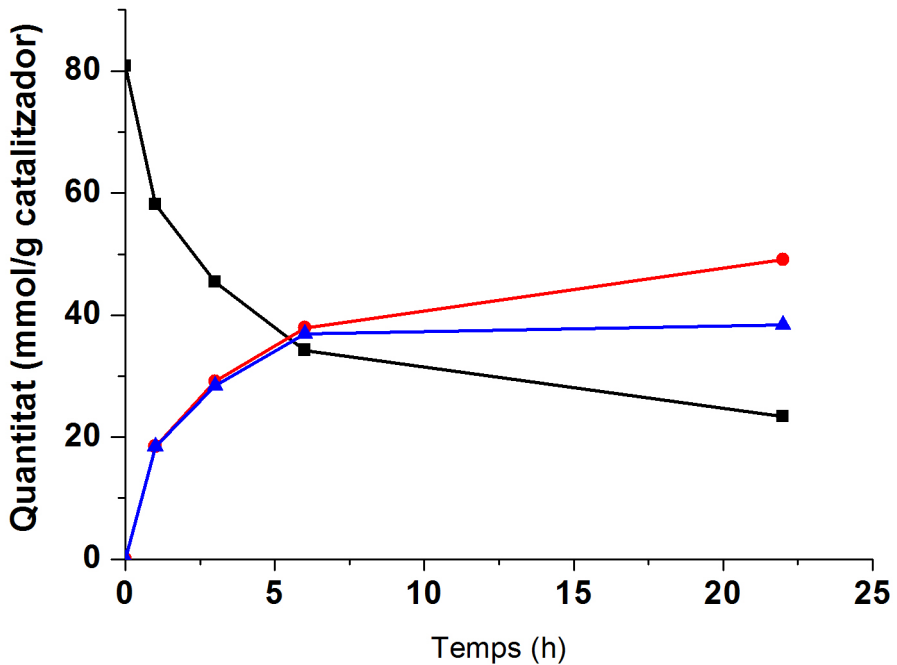


Figura 7.1. Perfil temporal de la conversió CO (■), formació de CO₂ (●) i H₂ (▲). Condicions d'irradiació: Barreja de CO (20%, 4.9 mmol), N₂ (80%) saturades amb vapor d'aigua. Au/TiO₂ 250mg. Irradiació amb llum solar simulada i concentrada.

Taula 7.3. Activitat fotocatalítica per a l'evolució d'hidrogen i distribució de productes d'irradiació a les 22h emprant com a font un simulador solar concentrat. Condicions d'irradiació: barreja de gasos saturada amb vapor d' H_2O , que conté CO (20%, 4.9 mmol), N_2 (80%); temps d'irradiació 22h; massa del fotocatalitzador 250mg; font d'irradiació simulador solar (1000 W/cm^2).

Fotocatalitzador	Conversió CO (%)	Balanç Molar (%)	Producció ($\mu\text{mol/g}$ catalitzador)		
			H_2	CO_2	CH_4
TiO_2	3	99.99	264	649	4
Pd/ TiO_2 (1%)	24	99.11	4 178	4 585	1
Cu/ TiO_2 (1%)	4	99.99	591	851	7
Pt/ TiO_2 (1%)	25	99.27	4 279	4 763	64
Au/ TiO_2 (1%)	71	95.25	10 506	13 447	7
Ag/ TiO_2 (1%)	10	99.11	1 650	1 823	8
CeO_2	4	99.98	350	607	5
Au/ CeO_2 (0.2%)	8	98.37	1 380	1 526	15
Au/ CeO_2 (0.5%)	28	92.14	4 880	4 762	2
Au/ CeO_2 (1%)	31	96.36	1 358	1 341	<1

fotocatalítica de la reacció WGS amb llum solar simulada, la presència de metalls nobles augmenta considerablement aquesta fotoactivitat. En particular, nanopartícules de Pd i Pt a l'1% incrementen gairebé un ordre de magnitud la formació d' H_2 respecte a l'activitat fotocatalítica del P25 sense modificar. De manera similar la presència d'Au augmenta gairebé un ordre de magnitud la fotoactivitat del CeO_2 . En aquest últim cas, hem trobat que el valor òptim de càrrega d'Au dipositat està al voltant de 0.5%. El material

més fotoactiu dels assajats va ser la mostra comercial Au/TiO₂ preparat pel *World Gold Council*, que permet assolir conversions de CO entorn del 40% a 6h. Els temps d'irradiació llargs condueixen a conversions majors, superiors al 71% en 22h. Cal comentar que l'activitat fotocatalítica d'ambdós materials Au/TiO₂ i Au/CeO₂ no tenen precedents i que aquests dos materials han estat els fotocatalitzadors més eficients per promoure el trencament fotocatalític de l'aigua amb llum visible.^[10, 11]

Els assajos anteriors s'han dut a terme emprant llum solar simulada concentrada que presenta un gran interès des del punt de vista de la possible aplicació del procés a escala industrial per tal d'aconseguir combustibles solars alternatius als combustibles fòssils emprats en transport.^[4, 12] No obstant això, aquesta irradiació conté al voltant d'un 4% de llum UV i un 46% de llum visible, pel que no és possible determinar si l'activitat fotocatalítica d'aquests materials deriva de l'absorció de fotons en el rang de la zona visible o si aquesta fotoactivitat s'origina a causa del xicotet percentatge de radiació UV. Hi ha un gran interès en la preparació de fotocatalitzadors a base d'òxids metàl·lics estables que tinguen activitat fotocatalítica amb llum visible.^[13-17] Per això, a fi de determinar si els fotocatalitzadors a base de TiO₂ i CeO₂ modificats amb nanopartícules metàl·liques presenten activitat o no irradiant-les amb llum visible es van dur a terme una sèrie d'irradiacions anàlogues a les mostrades a la Figura 7.1, però emprant com a font d'excitació la llum provinent d'una font LED, la qual emet de forma quasi monocromàtica centrada a 450 nm (vegeu espectre d'emissió en el Capítol 8 experimental). Les diferències entre les fonts d'irradiació del simulador solar front al LED, a més de ser degudes a les longituds d'ona, també es deuen a la intensitat lluminosa pel que és difícil establir comparacions en els assajos emprant una o altra font d'irradiació. No obstant això, els resultats quant a la reacció WGS promoguda fotoquímicament amb la font d'irradiació LED de llum visible demostren que els fotocatalitzadors que contenen Au són encara actius en aquesta font d'irradiació, tot i que les conversions assolides són significativament menors que les obtingudes amb el simulador solar. Els resultats obtinguts en la

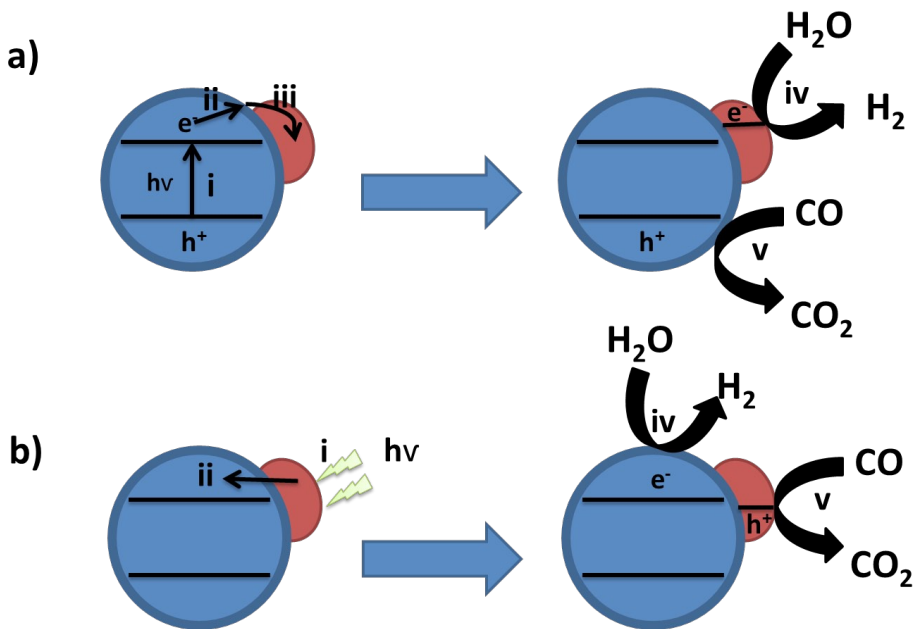
irradiació emprant LED com a font d'excitació es resumeixen a la Taula 7.4. En ella es pot veure que la mostra de Au/TiO₂ comercial, que era la més activa sota irradiació amb llum solar simulada, continua sent la més activa en les condicions d'irradiació amb LED. En contrast, l'activitat fotocatalítica d'altres mostres de TiO₂ que contenen Pd i Pt es redueix significativament, el que suggereix que en aquests casos l'activitat deriva principalment de l'excitació amb llum UV. De manera anàloga, la irradiació amb LED de les mostres de Au/CeO₂ també redueix sensiblement l'activitat fotocatalítica que fa a la il·luminació amb llum solar simulada, la qual cosa suggeriria de nou que són les longituds d'ona de la zona UV les que són responsables d'un percentatge elevat de l'activitat fotocatalítica d'aquests materials.

Taula 7.4. Activitat fotocatalítica per a l'evolució d'hidrogen i la distribució de productes quan se sotmet una barreja de CO i H₂O a irradiació amb llum visible LED després 22h. Condicions d'irradiació: barreja de gasos saturada amb vapor d'H₂O, que conté CO (20%, 4.9 mmol), N₂ (80%), temps d'irradiació 22h, massa del fotocatalitzador 250mg, font d'irradiació llum LED visible.

Suport	Metall	Conversió de CO	Balanç Molar (%)	Producció (μmol/gr catalitzador)		
				H ₂	CO ₂	CH ₄
TiO ₂	Au	41	98	7 695	7 914	4
	Pd	0.2	100	82	145	--
	Pt	1	100	40	76	--
CeO ₂	Au (0.5 pes%)	5	97	612	427	--

En vista dels resultats que hem obtingut, hem proposat dos possibles mecanismes fotocatalítics, que podrien actuar depenent si l'energia dels fotons d'excitació és major o menor que l'energia interbandes del semiconductor. En el primer mecanisme, els fotons de l'UV poden excitar directament al TiO_2 el que condueix a carregar la separació i subsegüent migració dels electrons des de la banda de conducció del semiconductor a la de la nanopartícula de metall noble, que en aquest mecanisme operaria com a cocatalizador, facilitant la reducció d'aigua a hidrogen. En el segon mecanisme, sota irradiació de llum visible s'excitarà la banda de plasmó superficial de les nanopartícules d'Àu i injectarà electrons a la banda de conducció del TiO_2 , romanent els buits en les nanopartícules d'Àu que seran responsables de l'oxidació de CO. L'Esquema 7.1 mostra la nostra proposició per als diferents mecanismes depenent de l'energia dels fotons. En el segon mecanisme, la banda de plasmó superficial de les nanopartícules d'Àu és responsable del típic color porpra de les nanopartícules d'Àu que actuen com a antena per als fotons emesos en el visible. Això podria explicar també la manca de fotoresposta observada per als materials de TiO_2 que contenen nanopartícules de Pt-i Pd-, ja que aquests metalls no exhibeixen una banda d'absorció de plasmó superficial.

Un fet destacable dels assaigs anteriors sobre la reacció fotocatalítica de CO amb vapor d' H_2O consisteix en què la presència de CH_4 es detecta només en quantitats molt petites. En contrast amb aquest comportament vam observar que altres òxids metàl·lics com ara els de Ni, Fe, Co i Cu, tots ells colorits, presenten activitat fotocatalítica per a aquesta reacció però es diferencien del CeO_2 i del TiO_2 en què les quantitats de CH_4 que es detecten en fase gas són significatives. Particularment notable és el cas del NiO i de la magnetita (Fe_3O_4), on el rendiment de CH_4 supera el 5 %. La sèrie d'òxids metàl·lics de la primera sèrie de transició assajats i els resultats obtinguts es resumeixen a la Taula 7.5 i a la Figura 7.2.



Esquema 7.1. Dos possibles mecanismes per racionalitzar les diferències en la i activitat fotocatalítica del Au/TiO₂ amb irradiació amb llum UV-visible o visible. **i:** absorció del fotó; **ii:** migració de l'electró; **iii:** migració interfacial de l'electró; **iv:** reducció d'aigua a hidrogen, **v:** oxidació de CO a CO₂

Com es pot veure a la Taula 7.5, en contrast amb el control on es va posar en contacte els sòlids i la fase gas a temperatura ambient, no es van poder observar productes. En el cas del TiO₂ es forma CO₂ com a principal producte, per als semiconductors tipus-p d'òxids metàl·lics de Ni, Cu, Fe, i Co s'obtenen quantitats significatives de CH₄ en la fase gas després de ser irradiades amb llum solar simulada. L'equació 7.13 proporciona la suposada estequiometria dels productes formats en la reducció fotocatalítica de CO i aigua utilitzant la llum solar, mentre que la Figura 7.2 mostra el gràfic de conversió per a la formació de CH₄ en les mateixes condicions experimentals per als diferents fotocatalitzadors inclosos a la Taula 7.5. Mereix ser comentat que mentre TiO₂ és un material pols blanca, la resta dels metalls de transició de la Taula 7.5 són colorides. Aquestes bandes d'absorció són presumptament responsables de la notable fotoactivitat davant la llum solar (fins a 20 vegades la de TiO₂). Particularment notable és el cas de NiO i magnetita, on la producció de CH₄ són els més elevats (9,4%, a la barreja de la fase de gas en el cas de NiO).

Taula 7.5. Activitat fotocatalítica per a l'evolució de metà. Condicions d'irradiació: Barreja de N₂ (80%) CO (20%, 4.9 mmol) saturats amb H₂O. Temps d'irradiació 22h, massa del catalitzador, 250mg. Irradiació amb simulador solar concentrat. ^[a]

Fotocatalitzador	Conversió CO (%)	Balanç molar	C (%) ^[b]	Producció (μmol/g catalitzador)			
				H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
TiO ₂	3	>99	0.1	260	650	4	--
NiO	95	93	3.3	820	12200	1700	3.3
CuO	14	99	0.5	20	2900	270	--
Co ₃ O ₄	91	91	1.2	1000	12300	600	--
CoO	93	99	3.1	990	12500	200	--
Fe ₃ O ₄	59	90	0.1	3630	8200	900	0.6
Fe ₂ O ₃	68	98	2.5	3760	10400	20	3.1

[a] Controls en blanc irradiant en absència de qualsevol fase sòlida o posar en contacte el sòlid y el gas en la foscor, no es va detectar cap producte.

[b] Percentatge en pes de carboni en el sòlid després de l'experiment fotocatalític.

La Figura 7.3 presenta, per altra banda, els resultats obtinguts en l'evolució de la reacció de CO per a la formació de CO₂, CH₄ i H₂O sota irradiació amb llum solar simulada en presència de NiO com a fotocatalitzador i H₂O com a agent reductor. Com es pot veure a la Figura 7.3, l'H₂ apareix com a producte primari, però és inestable i la seva proporció es veu incrementada durant la primera hora d'irradiació, però després va decreixent gradualment. D'altra banda, el metà mostra un període d'inducció al principi, formant-se com un producte secundari. Aquest perfil temporal proporcionen suport cinètic per a un mecanisme de formació de CH₄ que implica la generació prèvia d'H₂ a partir de vapor d'H₂O i la posterior reacció d'aquest H₂ per formar CH₄.

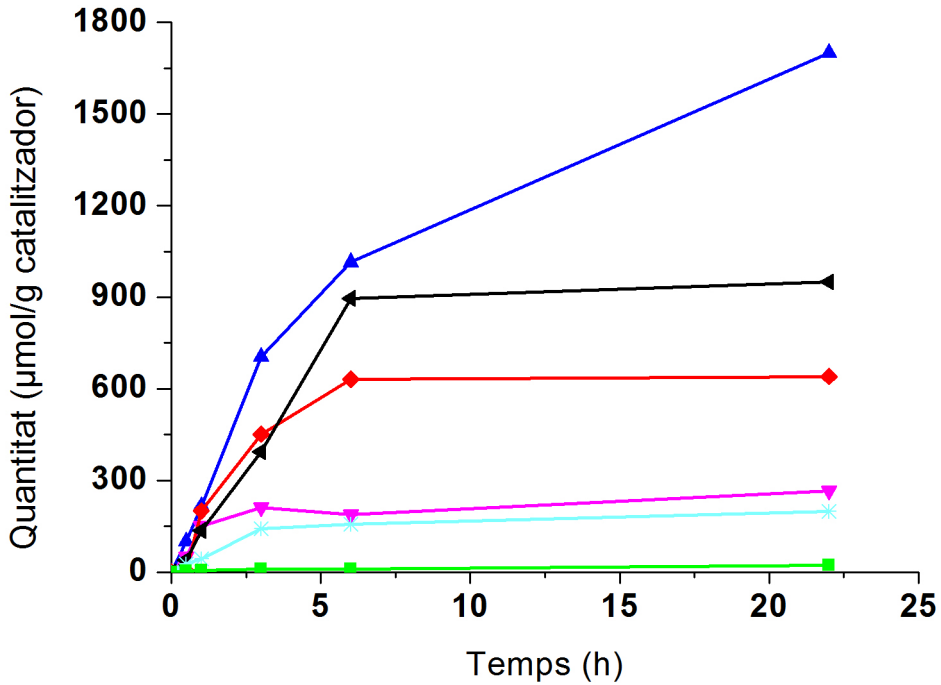


Figura 7.2. Perfil temporal de la formació de CH_4 després de la irradiació de CO i H_2O en presència de diferents òxids de metalls de transició com semiconductors tipus p: NiO (▲), Fe_3O_4 (◄) Co_3O_4 (◆), CuO (▼) CoO (*) Fe_2O_3 (■). Condicions d'irradiació: Irradiació d'una mescla saturada amb vapor d' H_2O de N_2 (80%) i CO (20%, 4.9 mmol); massa del fotocatalitzador, 250mg. Irradiació amb simulador solar concentrat.

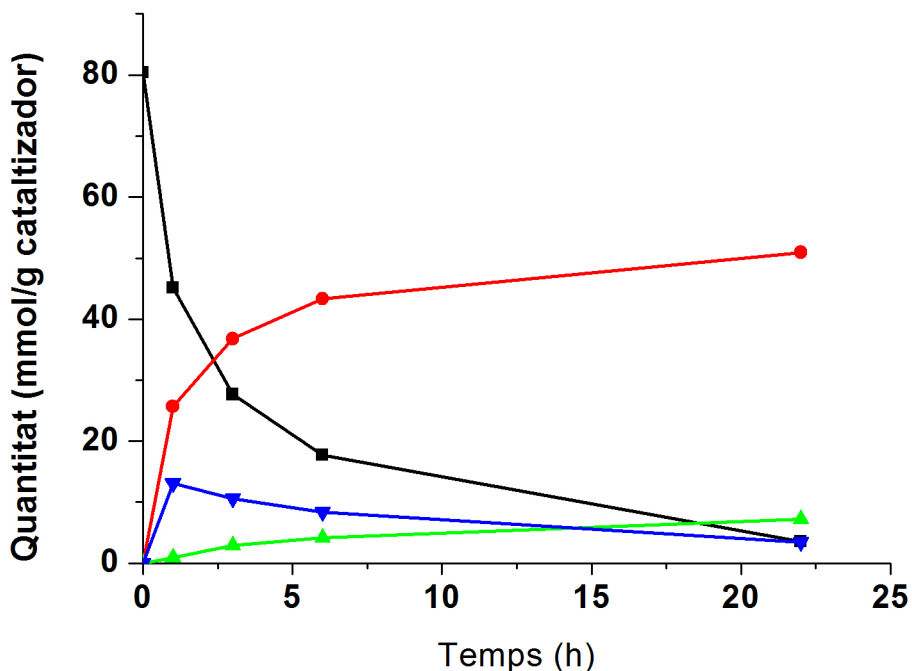


Figura 7.3 Perfil temporal de la conversió CO (■), formació de CO₂ (●), CH₄ (▲) i H₂ (▼). Condicions d'irradiació: Barreja gas, saturada amb vapor d'H₂O de N₂ (80%) i CO (20%, 4.9 mmol), massa NiO, 250 mg; irradiació amb simulador solar concentrat (1000 W/m²).

Dels resultats mostrats a la Taula 7.5 cal destacar el fet de l'alt percentatge de carboni present sobre el catalitzador, particularment en el NiO, Fe₃O₄ i Co₃O₄, el que suggereix la presència d'alguna espècie diferent de CO₂ i CH₄. Aquest residu carbonós adsorbit en el fotocatalitzador va ser caracteritzat mitjançant espectroscòpia Raman i XPS (vegeu les Figures 7.4 i 7.5). Tots dos espectres són compatibles amb l'assignació d'aquest residu com carboni gràfític generat en el procés fotocatalític. En l'espectroscòpia Raman les dues bandes vibracionals característiques denotades com a G i D, característiques de la presència de dominis gràfítics (banda G a 1600 cm⁻¹) i de defectes en aquests dominis (banda D a 1350 cm⁻¹). La presència de pics 2D a la regió de 2500-2900 cm⁻¹ també són característics de la presència de carboni gràfític (veure Figura 7.4).

Per la seua banda, com es pot observar a la Figura 7.3, l'espectroscòpia de XPS revela la presència de C en la superfície del NiO després d'irradiar i la deconvolució del pic C1S experimental a 285.12 en tres components d'energia d'enllaç a 285.03, 286.63 i 289.23 ev en proporció 67%, 25% i 8% poden ser assignats a carboni grafitic sp², carboni unit a oxígens sp² i àtoms de C sp³ respectivament. El percentatge de residu carbonós dipositat en cada material va ser determinat mitjançant anàlisi elemental de combustió. Atesa la quantitat de carboni suportada en el fotocatalitzador juntament amb el CH₄ i CO₂ formats, en tots els casos, els balanços molars van ser satisfactoris (> 95%). Això ens indica que el CO no només es converteix en productes en la fase gas, sinó que també forma els dipòsits de carboni sobre la superfície de fotocatalitzador. D'acord amb la presència de carboni en el fotocatalitzador,

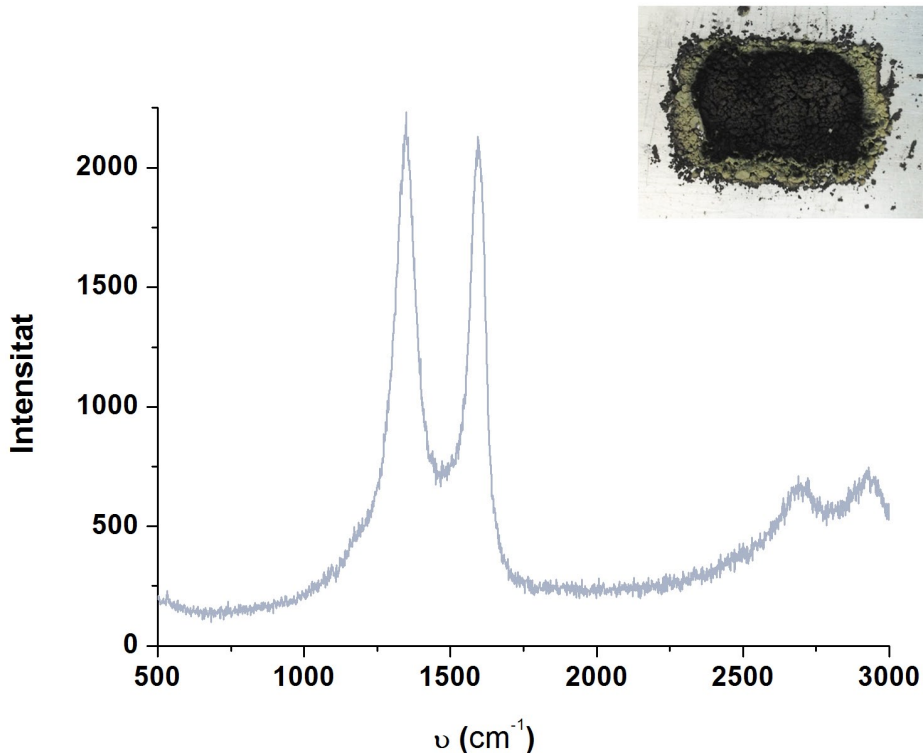


Figura 7.4. Espectre Raman del Fe₃O₄ després del seu ús en la transformació CO fotocatalítica sota llum solar simulada irradiació. El requadre mostra una fotografia del NiO després del seu ús com a fotocatalitzador on es pot observar l'aspecte visual negre. Condicions de reacció: Barreja de CO (20%, 5 mmol), H₂, Ar 75% (4,5%); massa fotocatalitzador, 250 mg, temps de 2 h de reacció, la font de llum solar simulador de 1000 × W*m⁻².

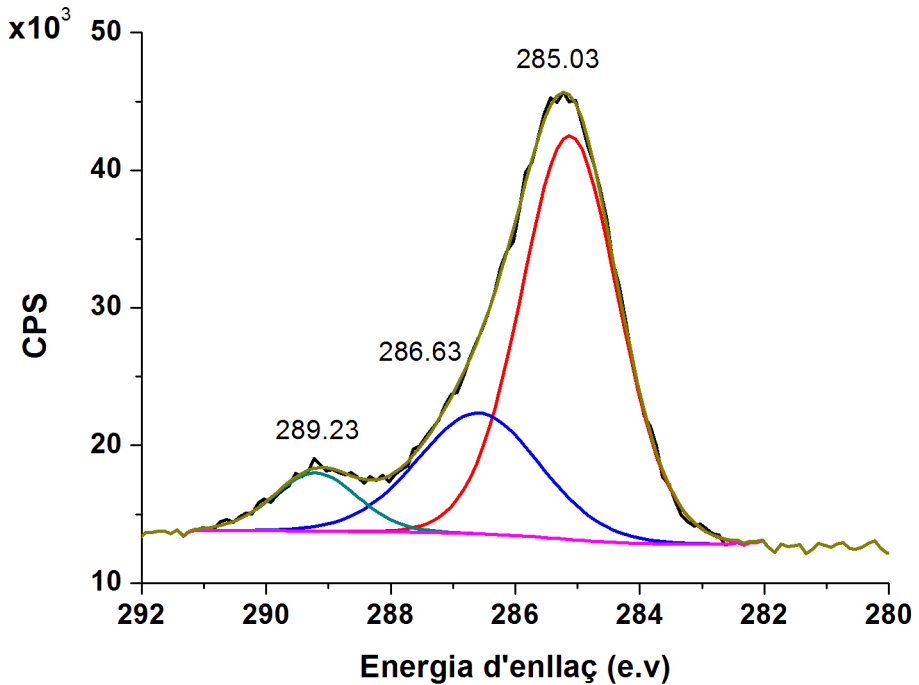


Figura 7.5. XPS experimental i el seu millor ajust a tres components registrats per al NiO després d'haver estat usat com fotocatalitzador per a la transformació de CO.

l'observació visual dels òxids metàl·lics va variar de color després de la reacció que es mostra, on en alguns casos els sòlids van adquirir un color negre (vegeu el requadre a la Figura 7.4), un fet que suggereix la deposició de carboni o possible reducció fotocatalítica de l'òxid de metall en les nanopartícules de metall. La formació de residu de carboni és l'explicació més probable per als canvis en la visió dels sòlids després del seu ús com a fotocatalitzador, considerant l'anàlisi químic, així com les dades de Raman i XPS, encara que no podem excloure algun grau de reducció fotocatalítica.

Podem interpretar el gran percentatge de carboni en alguns fotocatalitzadors com a conseqüència de la deficiència d' H_2 en els experiments en què H_2O s'utilitza com a agent reductor. Es pot observar a la Figura. 7.2 que el percentatge d' H_2 derivat de l'aigua és baix durant el curs de la reacció fotocatalítica.

A fi d'establir si l'activitat fotocatalítica de reducció del CO a CH_4 mitjançant fotocatalitzadors de tipus p pot ser afavorida per la presència d' H_2 en lloc d' H_2O , vam dur a terme experiments amb llum solar simulada on vam irradiar NiO o Fe_3O_4 en contacte amb una atmosfera que contenia CO i H_2 . Vam assajar dues relacions molars CO/H_2 , a saber 1:1 i 1:3.5. Els resultats obtinguts es resumeixen a la Taula 7.6 mentre que els perfils temporals de les irradiacions es mostren a les figures 7.6 i 7.7.

A la vista dels resultats obtinguts es pot concloure que la formació de metà és afavorida per la presència d' H_2 i que també en tots els casos s'observa la generació de CO_2 . La formació d'aquest últim producte es pot entendre com la fotooxidació de CO pels forats electrònics generats en el semiconductor. Tenint en compte la composició de la mescla reactiva, el CO és aparentment el que actua preferentment com a atrapador de buits generant en el procés CO_2 , encara que es forma amb rendiments considerablement inferiors a quan s'utilitza H_2O com a agent reductor. Aquesta major activitat utilitzant H_2 com a agent reductor es pot entendre fàcilment considerant la notable endergogeneïtat de la reacció utilitzant H_2O com a agent reductor (veure equació 7.13) i la major complexitat del mecanisme de reacció quan es parteix d' H_2O , ja que requereix primer la generació d' H_2 .

Taula 7.6. Activitat fotocatalítica per a l'evolució del CO, CO₂ i CH₄, emprant òxids de níquel i ferro com fotocatalitzadors. Condicions d'irradiació: barreja de CO (20%), H₂ (20 o 75%), Ar (4.5%) i N₂ (completant fins al 100%); pes catalitzador, 250 mg; temps d'irradiació, 3h; irradiació amb simulador solar concentrat.

Ratio CO/H ₂	Fotocat.	Conversió CO (%)	Balanç molar	C (%) ^[a]	Producció (μmol/g catalitzador)				
					CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	O ₂
1:1	NiO	96	95	2.2	11240	8387	--	--	706
	Fe ₃ O ₄	49	99	3.6	6590	733	18	10	1392
1:3.5	NiO	99	95	1.8	711	17266	387	150	7994
	Fe ₃ O ₄	28	99	0.5	943	580	105	11	536
	NiO ^[b]	15.4	99	1.2	1386	1379	2.3	--	731

[a] Corresponent al percentatge en pes de carboni present en el fotocatalitzador després de la seua irradiació.

[b] Mostra irradiada amb simulador solar dotat amb un filtre que talla la radiació UV (<400).

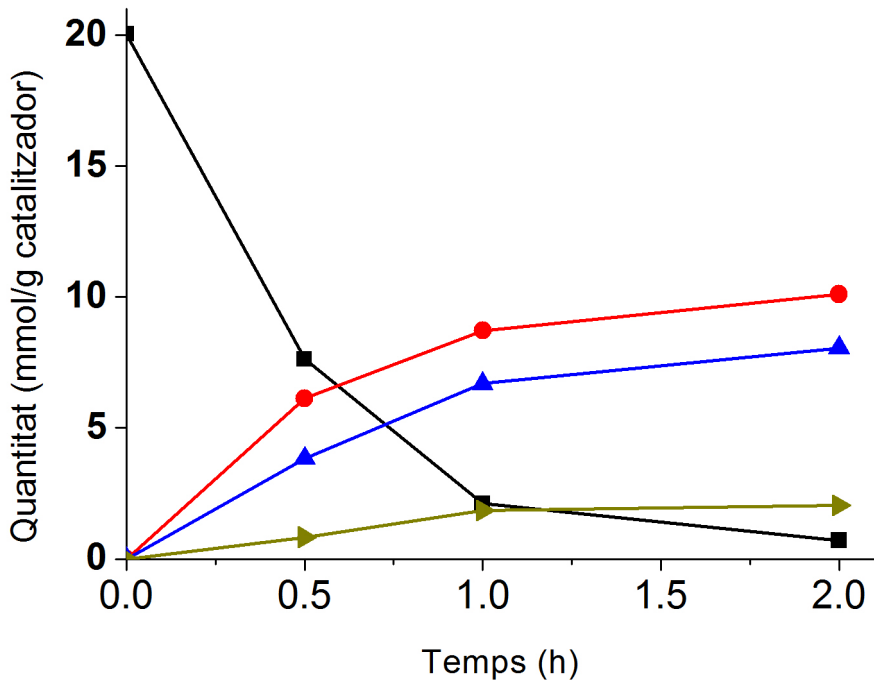


Figura 7.6. Perfil temporal de la conversió de CO (■), formació de CO₂ (●), CH₄ (▲), O₂ (▼). Condicions d'irradiació: Barreja CO (20%, 5 mmol), H₂ (25% 5 mmol), Ar (4.5%) i N₂ (resta). Catalitzador NiO, 250mg; massa del catalitzador 250 mg; irradiació amb simulador solar concentrat (1000 W·m⁻²).

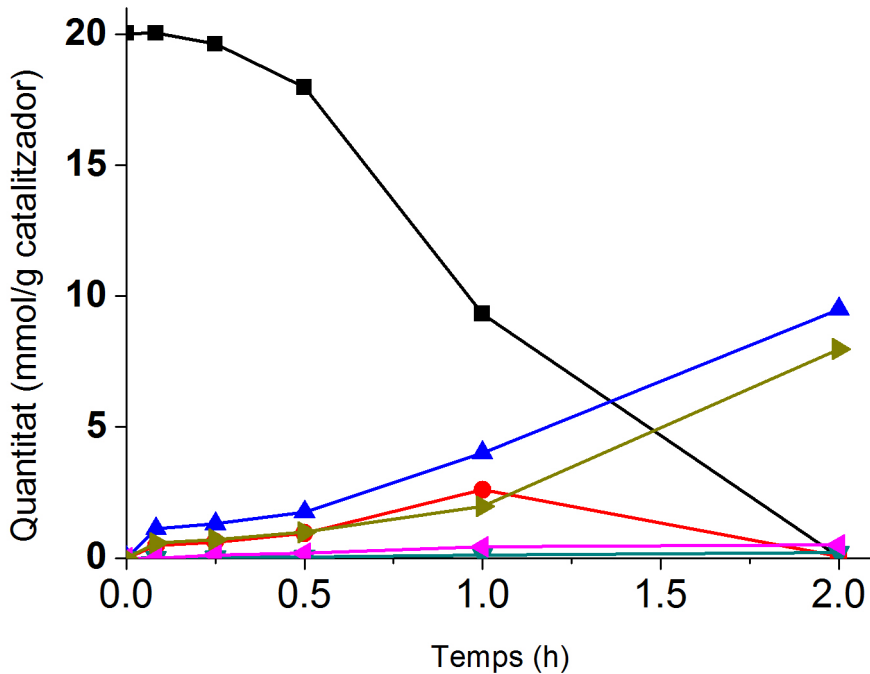
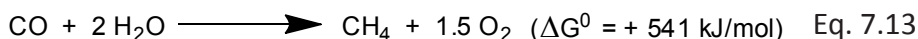


Figura 7.7. Perfil temporal de la conversió de CO (■), formació de CO₂ (●), CH₄ (▲), O₂ (▶), Età (◀) i propà (▼). Condicions d'irradiació: Barreja CO (20%, 5 mmol), H₂ (75% 15 mmol), Ar (4.5%); Catalitzador NiO 250mg; irradiació amb simulador solar concentrat (1000 W × m⁻²).

També és interessant mencionar que el percentatge de C elemental dipositat sobre el fotocatalitzador es redueix considerablement quan la reacció fotocatalítica es porta a terme utilitzant H₂ com a agent de reducció en comparació quan s'utilitza vapor d'H₂O. La formació de CO₂ es pot entendre com el resultat de foto-oxidació de CO pels forats positius generats en la separació de la càrrega en el semiconductor. Tenint en compte la composició del gas de reacció, el CO seria l'espècie que actua com l'agent atrapador de buits, donant lloc a la formació de CO₂ (vegeu l'Esquema 7.2, a continuació).



D'altra banda, vam observar que l'evolució del perfil temporal del CO_2 mostra un màxim i després disminueix a temps llargs de reacció (vegeu la Figura 7.7). Els controls en blanc mostren que el CO_2 és capaç de sotmetre a una certa reducció fotocatalítica sota aquestes condicions en presència d' H_2 .

El fet que el CH_4 provinga del consum d' H_2 es posa en manifest pel fet que les irradiacions en què el H_2 es troba en proporció 1:1 pel que fa al CO, la generació de metà arriba a un valor asimptòtic i no creix més en el transcurs de la reacció (vegeu Figura 7.5), sent aquest valor límit inferior al valor que s'assoleix quan hi ha un excés d' H_2 .

La comparació dels fotocatalitzadors de NiO i la magnetita (Fe_3O_4) revela que el primer és més selectiu per a la formació de metà, aconseguint un rendiment per a la formació de CH_4 , màxim quan la reacció es porta a terme en presència de NiO amb un excés de 3.5 equivalents d' H_2 on s'obtenen $17.26 \text{ mmol de CH}_4 \text{ x (g catalitzador)}^{-1}$, de manera que el rendiment de CO_2 és 3,2 vegades menor que la quantitat total d'alcans sota la irradiació amb llum solar simulada a una potència de 1000 W/m^2

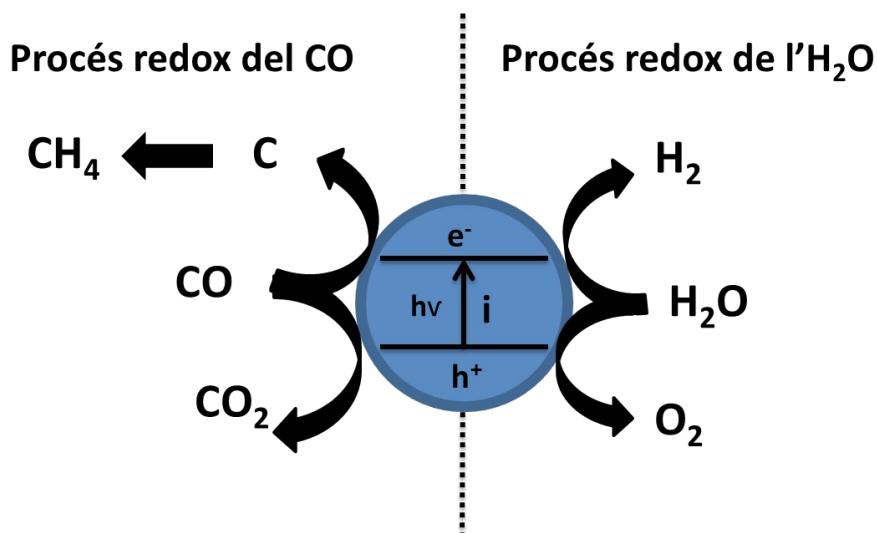
És interessant indicar que quan l' H_2 està present juntament amb CH_4 apareixen quantitats significatives d'età i propà. Aquest procés disminueix la selectivitat en la formació de CH_4 i és un comportament que recorda el procés industrial de Ficher Tropsch, en el qual una barreja de CO i H_2 dona lloc a hidrocarburs lineals a temperatures de reacció elevades. En el nostre cas convé recordar que la temperatura del procés és pròxima a la de l'ambient.

Quant a la formació de carboni elemental en el fotocatalitzador correspon a un procés de reducció de CO i podria ser que aquest carboni elemental actuara com a intermedi en la formació de CH_4 . Per comprovar aquesta possibilitat, es va dur a terme una reacció en què el CO es va sotmetre a

irradiació en absència d' H_2 fins que el fotocatalitzador es va tornar visualment negre. En aquest moment, la irradiació es va aturar i es va fer buit durant 10 minuts al fotorreactor per tal d'eliminar l'atmosfera del reactor amb el CO. Llavors, es va carregar el fotorreactor amb una atmosfera d' H_2 i es va continuar amb la irradiació, tot i observant la formació de CH_4 en la fase gasosa en absència de CO. Aquest experiment es pot interpretar tenint en compte que després de la irradiació del catalitzador de NiO, es formen a la superfície del semiconductor dipòsits de carboni quan l' H_2 no està present. Posteriorment aquest residu de carboni és capaç de reaccionar fotocatalíticament amb H_2 per formar CH_4 , fins i tot en absència de CO. Experiments control, mostren que el metà no és capaç de formar-se en la foscor.

El mecanisme proposat per a la fotoreducció de CO amb H_2 i un fotocatalitzador de tipus p es mostra a l'Esquema 7.2. A aquest esquema destaca el fet que el CO actua com atrapador de buits, cosa que explica la formació de CO_2 . D'altra banda, el CO patiria reducció formant C elemental i O_2 . L'anàlisi en fase gas ha detectat en certs casos el creixement de la concentració d' O_2 quan hi ha una gran conversió de CO, fent que la contaminació de la mostra per aire sigui menyspreable. La generació d' O_2 ha estat particularment notable en el cas que s'ha fet servir NiO com fotocatalitzador i un excés d' H_2 com a agent reductor (vegeu Figura 7.7). El C elemental es diposita sobre la superfície del catalitzador i la seva acumulació és responsable de l'augment del contingut de C al fotocatalitzador i es pot quantificar per anàlisi elemental (vegeu les taules 7.5 i 7.6). Aquest carboni elemental reaccionaria ràpidament amb H_2 en fase gas donant lloc a carbé com a intermedi de reacció. Aquest carbé s'inseriria en una molècula d' H_2 per donar lloc a metà, però també podria inserir-se en un enllaç C-H del CH_4 donant lloc a la formació d'età. Una inserció de carbé anàloga sobre el C-H o el C-C de l'età donaria lloc a la formació de propà i, així, successivament, depenent de la composició relativa de la fase gas.

Per tal d'aportar proves a favor d'aquest mecanisme de reacció es van realitzar experiments addicionals en què, d'una banda, vam dur a terme la irradiació de CO i H₂ en presència d'un agent sacrificial donador d'electrons tal com el metanol i, per altra, en presència de metà. En el primer cas, vam observar que la presència de metanol condueix a la inhibició en la formació de CO₂, demostrant així que l'origen d'aquest compost és la fotooxidació en la superfície del semiconductor, tal com s'ha proposat a l'Esquema 7.2.



Esquema 7.2. Mecanisme proposat per racionalitzar la reducció de CO en presència d'un semiconductor tipus p.

En el segon cas, la irradiació amb llum solar simulada del NiO en una atmosfera que conté des de l'inici quantitats significatives de CH₄ va donar lloc a l'observació d'età com a producte primari de la irradiació, el que estaria d'acord amb la generació de grups metilè a la fotoreacció del CO.

Una de les principals raons per les quals els òxids metàl·lics de tipus p no s'han considerat amb freqüència com a fotocatalitzadors és a causa de la seua presumpta falta d'estabilitat i l'aparició de la corrosió. Aquestes proves

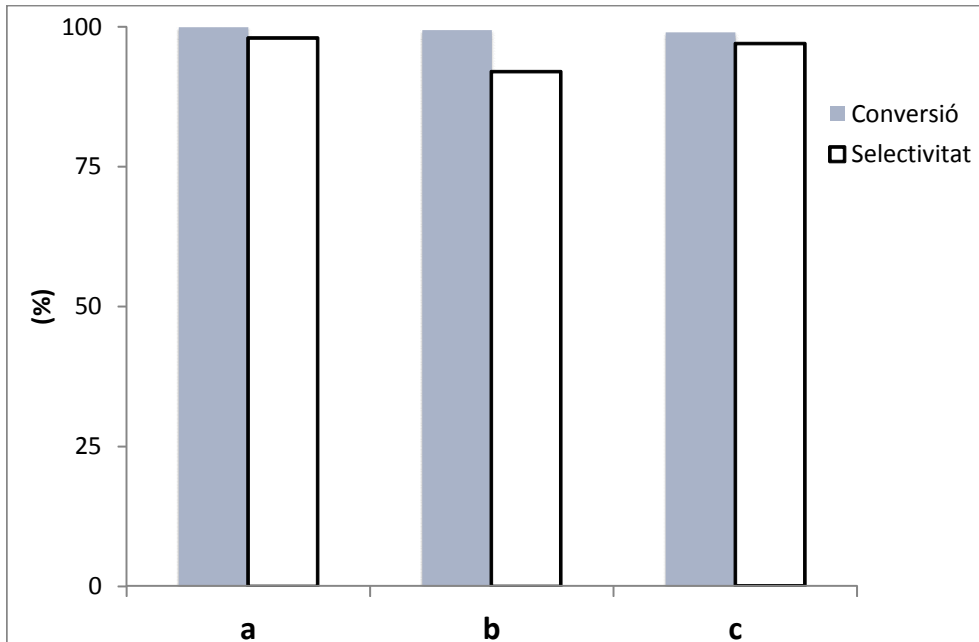


Figura 7.8. Conversió fotocatalítica del CO (barres grises) i selectivitat a CH_4 (barres blanques) mesurada per a una mostra NiO: a) catalitzador nou, b) segon ús, c) tercer ús. Condicions de reacció: barreja de CO (20%, 5 mmols), H_2 (75% 18 mmols), Ar (5%); massa de NiO, 250 mg; font d'il·luminació solar simulada (100 mW/cm^2). Després de l'ús, el catalitzador s'activa a 450°C amb una corrent d'aire.

de fotocorrosió, s'han dut a terme principalment al tractament d'aigües residuals. En el present estudi hem comprovat l'estabilitat de l'activitat fotocatalítica del NiO mitjançant la realització de tres usos consecutius de la mateixa mostra. Després de cada ús, la mostra de NiO es va sotmetre a calcinació a 450°C sota aire per efectuar la combustió del residu carbonós. Els resultats es mostren a la Figura 7.8. Com es pot veure, es va obtenir la mateixa conversió de CO i selectivitat a CH_4 per als tres usos. D'altra banda, difracció de raigs X de la mostra de NiO abans i després de tres usos consecutius van ser coincidents, indicant que l'estructura cristal·lina de les nanopartícules no ha patit canvis detectables. A més, la comparació dels espectres de FT-IR de la mostra fresca amb NiO que després de tres usos només va mostrar diferències que corresponen a la quantitat d'aigua co-adsorbuda, sense la presència d'altres pics detectables.

Els experiments fotocatalítics anteriors els vam realitzar utilitzant un simulador solar que emet al voltant d'un 5% de la potència a la regió UV. L'alta activitat fotocatalítica en termes de conversió de CO, utilitzant el NiO com a catalitzador en comparació amb el TiO₂ o CeO₂ s'ha atribuït a la fotoresposta de la llum visible d'NiO en contrast amb TiO₂. Hem dut a terme experiments addicionals en la reducció fotocatalítica de CO a CH₄ amb H₂, utilitzant NiO, irradiant amb llum visible, dotant el simulador solar amb un filtre que no deixa passar les longituds d'ona menors a 400 nm (vegeu la Figura 8.7 del Capítol 8) Com es pot veure a l'entrada de la Taula 7.6 NiO és també fotoactiu sota irradiació de llum visible a pesar que la conversió total disminueix, pel que un gran percentatge de l'activitat catalítica del NiO prové de la regió d'UV.

En el present capítol hem demostrat que la irradiació directa amb llum UV de la zona llunyana del CO_2 dóna lloc a la formació de CO o O_2 amb gran eficiència. Aquest procés no requereix la presència de cap fotocatalitzador i és desfavorit per la presència de vapor d' H_2O , causa de l'elevat coeficient d'absorció de l' H_2O que exerceix un paper de filtre intern competint amb la irradiació del CO_2 . D'aquesta manera, irradiant en absència d'humitat es poden aconseguir irradiar al CO_2 aconseguint conversions elevades i donant lloc a la formació de CO i O_2 .

Per altra banda la conversió del CO_2 en hidrogen o hidrocarburs es pot dur a terme en un procés en dues etapes de les quals la primera consisteix en la irradiació directa del CO_2 en fase gas amb llum UV llunyana i en absència de fotocatalitzador per generar CO i la segona seria la reacció de reducció fotocatalítica del CO per a la formació d'hidrogen (reacció WGS) o hidrocarburs (procés Fischer Tropsh). Hem comprovat que la reacció del CO amb aigua dóna una distribució de productes diferent segons el caràcter n o p del fotocatalitzador. Així, CeO_2 i TiO_2 , convenientment dopats o modificats, produeixen una reacció anàloga al desplaçament per vapor d'aigua (WGS) però que pot ser duta a terme a temperatura ambient i emprant llum solar aconseguint conversions notables.

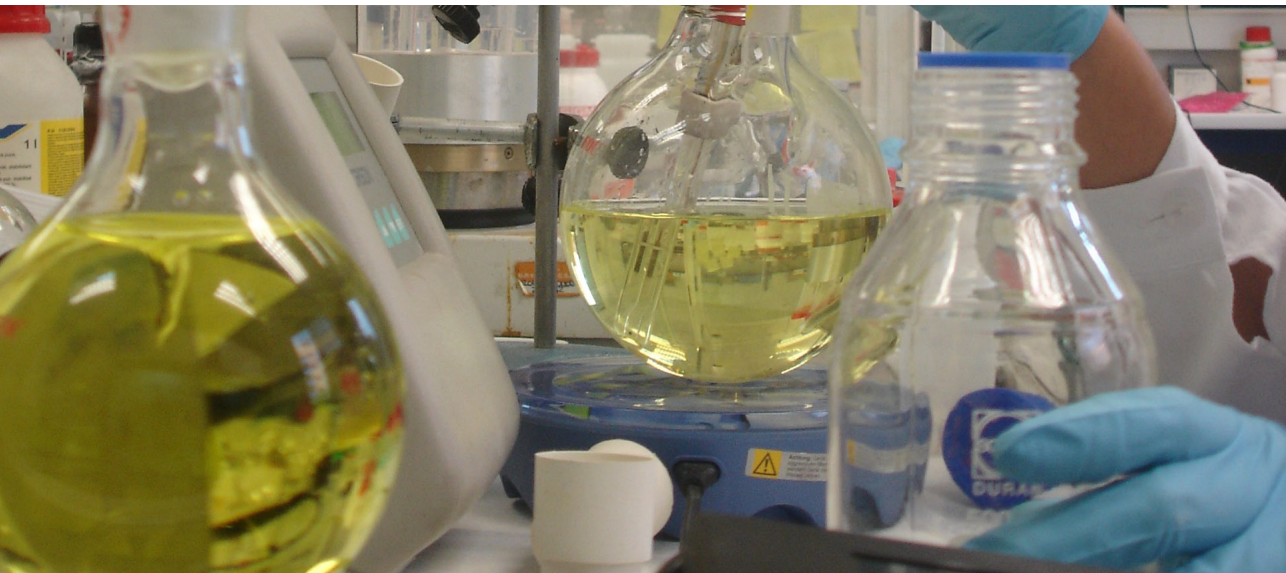
En contrast, els semiconductors de tipus p com el NiO i FeO_x en promouen, juntament amb la fotooxidació del CO a CO_2 , la fotoreducció a CH_4 . A més, quan el procés es porta a terme en presència d' H_2 es poden aconseguir rendiments elevats cap a la conversió del CO a CH_4 (procés Fischer-Tropsch), el qual s'afavoreix per un excés d' H_2 en el medi. Sota les condicions òptimes, usant H_2 com a agent reductor, la selectivitat a la formació de CH_4 és del 80% a conversió de CO completa, emprant un simulador solar.

1. Dey, G.R., "Chemical Reduction of CO₂ to Different Products during Photo Catalytic Reaction on TiO₂ under diverse Conditions: an Overview". *J. Nat. Gas Chem.*, 2007. 16: p. 217-226.
2. Centi, G. and S. Perathoner, "Towards Solar Fuels from Water and CO₂". *ChemSusChem*, 2010. 3(2): p. 195-208.
3. Gust, D., T.A. Moore, and A.L. Moore, "Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research*", 2001. 34(1): p. 40-48.
4. Gust, D., T.A. Moore, and A.L. Moore, "Solar Fuels via Artificial Photosynthesis". *Accounts of Chemical Research*, 2009. 42 p. 1890-1898.
5. Hammarstrom, L. and S. Hammes-Schiffer, "Artificial Photosynthesis and Solar Fuels. *Accounts of Chemical Research*", 2009. 42 p. 1859-1860.
6. Sastre, F., A. Corma, and H. García, 185 nm "Photoreduction of CO₂ to Methane by Water. Influence of the Presence of a Basic Catalyst." *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134(34): p. 14137-14141.
7. Haryanto, A., et al., "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review". *Energy and Fuels*, 2005. 19(5): p. 2098-2106.
8. Newsome, D.S., "Water gas shift reaction". *Catalysis reviews Softcover ed.*, 1980. 21(2): p. 275-281.
9. Song, C., "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century". *Catalysis Today*, 2002. 77(1-2): p. 17-49.

10. Primo, A., et al., "Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO_2 obtained by a biopolymer templating method". *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133(18): p. 6930-6933.
11. Silva, C.G., et al., "Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water". *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133(3): p. 595-602.
12. Balzani, V., A. Credi, and M. Venturi, "Photochemical conversion of solar energy". *ChemSusChem*, 2008. 1(1-2): p. 26-58.
13. Gust, D., T.A. Moore, and A.L. Moore, "Solar fuels via artificial photosynthesis. *Accounts of Chemical Research*", 2009. 42(12): p. 1890-1898.
14. Ni, M., et al., "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007. 11(3): p. 401-425.
15. Zou, Z., et al., "Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst". *Nature*, 2001. 414(6864): p. 625-627.
16. Youngblood, W.J., et al., "Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors". *Accounts of Chemical Research*, 2009. 42(12): p. 1966-1973.
17. Kamat, P.V., "Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles". *Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(32): p. 7729-7744.
18. Sakthivel, S. and H. Kisch, Daylight "Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide". *Angewandte Chemie - International Edition*, 2003. 42(40): p. 4908-4911.

C8

Experimental



Gasos

8.1.1.

Els gasos que hem emprat han estat subministrats per la casa Linde Air Pack, mentre que els que estan marcats isotòpicament en el ^{13}C provenen de Sigma-Aldrich.

Metà

La puresa del metà emprat en la present tesi és del 99.995%. La major impuresa és nitrogen, i el percentatge d'altres hidrocarburs inferior al 0.00020%.

Metà ^{13}C

El metà marcat isotòpicament en el ^{13}C que s'ha utilitzat va ser d'una puresa del 99.9%. Les principals impureses que contenen són Ar, O₂, N₂, CO i CO₂. El contingut d'altres hidrocarburs diferents al metà és del 0.0015%.

Età

L'età utilitzat en la present tesis tant per als experiments com per als balanços de masses i anàlisis de la fase gasosa foren d'una puresa del 99.999%. La principal impuresa és el nitrogen i el percentatge d'altres hidrocarburs és inferior al 0.0020%.

Età ¹³C

La puresa de l'età marcat en els dos carbonis en ¹³C que es va usar és del 99.4%. Aquest té com a principals impureses el N₂, O₂, CO₂, CO i el contingut d'altres hidrocarburs diferents a l'età marcat amb ¹³C és del 0.4%.

CO₂

El CO₂ utilitzat en la present tesis per a balanços de masses i anàlisis de la fase gasosa és del 99.999%. La principal impuresa és el N₂ < 30 ppmV seguit de l'O₂ < 15 ppmV, CO < 1 ppmV i altres hidrocarburs C_nH_m < 2 ppmV. Aquest ha sigut subministrat en bales de 10 litres pressuritzades a 100 bars per Linde-gasos.

CO₂ ¹³C

El CO₂ marcat isotòpicament en el ¹³C té una puresa superior al 99.9%. Les principals impureses són Ar/O₂/N₂ < 50 ppm; CO < 50 ppm; la quantitat d'hidrocarburs (CH₄ + C₂H₆) < 30 ppm.

NaY (PQ-CBV100), HBeta (PQ-CBV811), HZSM5 (PQ-CBV3020, PQ-CBV5020, PQ-CBV1520)) i Mordenita (Zeolyst CBV Si/Al) són zeolites comercials, procedents d'indústries PQ Corporation. L'Aerosil 200 va ser subministrat per Degusa.

Beta (Al,F) i Beta (Si,F)

Les zeolites Beta (Al) i Beta (Si) van ser obtingudes mitjançant una síntesi hidrotermal a 175 °C durant 5 dies a partir de gels de sílice i alúmina en àcid pfluorhífric seguint el procediment descrit per Corma i col·laboradors, ^[1, 2] respectivament.

Zeolita ITQ-2

La zeolita ITQ-2 va ser obtinguda seguint el procediment descrit per Corma i els seus col·laboradors.^[3] Primer se sintetitza un precursor laminar d'estructura MWW en un mitjà hidrotermal; després, es procedeix a l'intercanvi catiònic de l'agent corrector d'estructura, dispersant el sòlid en una dissolució aquosa del surfactant iònic bromur de cetiltrimetilamoni (CTABr, Aldrich, 29% (p)) i hidròxid de tetrapropilamoni (TPAOH, Fluka, 40% (p)). La suspensió es deixa a reflux durant 16 h. La mostra se sotmet a un tractament en ultrasons (50W, 40kHz) durant 1h per tal de desordenar les làmines del material. El sòlid

obtingut es recupera per ultra-centrifugació, i emprant HCl (aq) (37% (p), Sigma-Aldrich) s'ajusta el pH de la suspensió a amb valor 2, i s'asseca durant 12h. Finalment s'elimina la matèria orgànica calcinant-la durant 5 hores a 550 °C amb un flux d'aire (50 ml/min).

Zeolita ITQ-6

Les mostres de zeolita ITQ-6 van ser sintetitzades mitjançant un procediment similar al ITQ-2. La ITQ-6 pura sílice va ser obtinguda mitjançant inflament de les làmines del precursor de ferrita (PREFER) segons el procediment descrit per Corma i col·laboradors.^[4]

MCM-41

La mostra MCM-41 es va sintetitzar a partir d'Aerosil-200 (Degusa) com a font de sílice, hidròxid de tetrametilamoni (TMAOH, Aldrich), i bromur d'hexadecil trimetil amoni (CTABr, Aldrich) com a agent plantilla, seguint el procediment descrit per Corma i col·laboradors.^[5] En un autoclau d'acer inoxidable, recobert de tefló, es carrega un gel amb una composició molar de SiO_2 : 0,26 CTABr: 0,40 TMAOH: 29 H_2O . Es va calfar en règim estàtic a 408k durant 24h. El sòlid resultant es renta amb abundant aigua destil·lada i s'assecà a 333 k durant una nit. Per últim, la plantilla orgànica s'elimina mitjançant una calcinació a 813 k en una corrent de N_2 durant 1h i, després, una corrent d'aire a la mateixa temperatura durant 5 h, obtenint el material MCM-41.

Òxids metàl·lics

Els òxids metàl·lics MgO , ZrO_2 , NiO , CuO , Co_3O_4 , CoO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 són comercials de Sigma-Aldrich. El CeO_2 va ser suminitrat per Rhodia amb una grandària de partícula mitjana de 50 nm.

Au/CeO₂

Es dissol la quantitat necessària de HAuCl₄ · 3H₂O en 100 ml d'aigua milli Q plus. S'ajusta el pH a 10 amb una dissolució aquosa de NaOH (0.2m) fins que s'estabilitza. Després s'afegeix 1 g d'òxid de ceri, i es reajusta el pH a 10. Es deixa agitar la suspensió durant 12 h i després es filtra el sòlid. Aquesta dissolució es renta amb abundant aigua Milli Q per tal d'eliminar els clorurs presents. Es deixa assecar en una estufa a la temperatura de 110 °C durant 12 h. Finalment el sòlid sintetitzat es redueix dissolent amb 1-feniletanol a 160 °C durant 1 h. Finalment, es torna a rentar el sòlid obtingut amb aigua Milli Q i s'asseca 12 més ha 110 °C.

Au/TiO₂

Aquest tipus de catalitzadors es preparen per precipitació-deposició d'or sobre l'òxid metàl·lic (TiO₂-P25) a pH controlat. Per a això s'addiciona al TiO₂ una dissolució aquosa de HAuCl₄ prèviament ajustada a pH 9 amb una dissolució 0.2 M de NaOH. La suspensió es manté en agitació controlant en tot moment el pH de síntesi. Finalment el sòlid es filtra i es renta exhaustivament amb aigua milli Q plus per tal d'eliminar tots els clorurs provinents del precursor d'or. El catalitzador s'asseca i es calcina en atmosfera d'aire a una temperatura determinada.

Aquest catalitzador va ser subministrat per STREM (referència 79-075).

Pd/TiO₂

Aquest catalitzador va ser preparat per impregnació d'1 g de TiO₂ (Aeroxide P25) amb una solució de 36 mg de PdCl₂ (Aldrich) en 10 ml d'H₂O (Milli Q). La dissolució s'agita durant 4h a temperatura ambient. Després, el líquid s'evapora i el sòlid es deixa assecar a 100 °C durant una nit. El catalitzador es redueix mitjançant un fluxe d'H₂ (80 ml/min) a 300 °C durant 4h. Després, el catalitzador es renta amb abundant aigua Milli-Q, i s'asseca a temperatura ambient 12 h. Finalment es torna a calcinar a una temperatura de 300 °C durant 4 h i un flux d'H₂.

C8

Per a la preparació de Cu/TiO_2 (1 pes%), Ag/TiO_2 (1 pes%) i Pt/TiO_2 (1 pes%), es va utilitzar el mateix procediment al descrit per al Pd/TiO_2 , emprant una solució aquosa de 53.19 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 i $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) respectivament.

Microscòpia electrònica de transmissió

L'anàlisi i indexació dels catalitzadors de nanopartícules metàl·liques dipositades sobre òxid de ceri o òxid de titani, es va dur a terme per microscòpia electrònica d'alta resolució tant en camp clar com en camp fosc en un equip JEOL 2200 HRTEM operant amb un voltatge de 200 kV.

Per a la preparació de les mostres es diposita una gota d'una suspensió de catalitzador en diclorometà prèviament sotmès a ultrasons sobre una reixeta de coure recoberta amb un film de carboni.

Difracció de raig X

Aquesta tècnica s'utilitza per a determinar la cristal·linitat dels catalitzadors sintetitzats. Els difractogrames es van registrar amb un difractòmetre PHILIPS X'PERT PW 3719 equipat amb un polaritzador de grafit, esclatxes automàtiques amb superfície total de rastreig constant de 14 mm, portamostres giratori i detector proporcional emprant radiació $K\alpha$ del Cu ($\alpha = 1.54184$) i una potència d'excitació de 2 kW. La velocitat angular del goniòmetre va ser de $0.02 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$, sent l'interval de rastreig d' $2\theta = 1-10^\circ$.

Anàlisi químic

El percentatge de metall en els catalitzadors es va determinar per espectrometria atòmica d'absorció en un equip Varian SpectrAA-10 Plus. Per a aquesta mesura els catalitzadors es calcinen a 900-950 °C, es dissolen en una barreja 3:1:1 en pes d'HCl, HNO₃ i HF a 60 °C durant tota una nit i finalment es dilueixen amb aigua per tal que la dissolució sigui homogènia.

Ressonància magnètica nuclear de líquids (RMN)

La RMN és una espectroscòpia d'absorció de la radiació electromagnètica en la regió de les radio freqüències per part dels nuclis d'àtoms col·locats en un intens camp magnètic. Les mesures de RMN de líquids s'han realitzat en aquesta tesi utilitzant un espectròmetre Bruker AV300, emprant seqüències de pols simple per a l'adquisició dels espectres de ¹H i amb desacoblament de protó per als espectres de ¹³C.

Ressonància magnètica nuclear de sòlids (RMN de sòlids)

El RMN de sòlids, a diferència dels espectres en dissolució, solen presentar senyals més amples a causa de les interaccions magnètiques entre els espins del nuclis, que estan rígidament enllaçats formant el sòlid. Aquest eixamplament de les senyals poden arribar a l'extrem que, a pesar d'estar presents, siguin indistingibles amb el fons. Als espectres de RMN en dissolució no ocorre tal cosa per l'alta mobilitat tèrmica de les molècules. Les interaccions que produeixen els eixamplaments de la línia de RMN als sòlids son: l'acoblament dipolar, l'asintropia del desplaçament químic i les 92 interaccions cuadrupolars.

Anàlisi elemental

El contingut en carboni i nitrogen de determinades mostres sòlides es va determinar en un analitzador elemental Euro EA Elemental Analyzer, emprant sulfanilàmida com a referència.

Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman es fonamenta en la dispersió inelàstica que pateixen els fotons d'una font de radiació monocromàtica, normalment LASER, en interaccionar amb una mostra. Aquesta tècnica permet obtenir informació sobre estats vibracionals i rotacionals dels sòlids analitzats, així com sobre modes de vibració quantitats de xarxes cristal·lines com els fotons.

Els espectres es van adquirir en un equip Renishaw Raman In Via equipat amb un microscopi Leika DM LM i un díode làser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) com a font de radiació. El làser es va enfocar sobre regions de la mostra de 3-5 micres de diàmetre, emprant un objectiu 50X i una longitud òptica de 8 mm. Es van registrar els espectres a la regió de desplaçament Raman de $100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, amb una resolució $<4 \text{ cm}^{-1}$, acumulant 10 escombrats en un temps total d'acumulació de 100 s.

Sistema de reacció

8.3.1.

En aquest apartat descriurem els reactors y les làmpades que hem emprat per al desenvolupament de la present tesis. S'han utilitzat dos reactors, combinant-los amb 4 làmpades d'emissió a distintes longituds d'ona.

El primer reactor està format per una càmera de 116 ml de capacitat, d'alumini. Aquesta càmera està subjecta a una llum de deuteri mitjançant una finestra d' MgF_2 . El llum emet principalment a una longitud d'ona de 165 nm. L'espectre d'emissió es pot veure a la Figura 8.1. Aquest llum va ser subministrat per la casa Hammamatsu i té una potència de 30W. El voltatge és de 1 V i 1.8A de corrent en estat estacionari. La Figura 8.2 mostra l'esquema del reactor utilitzat.

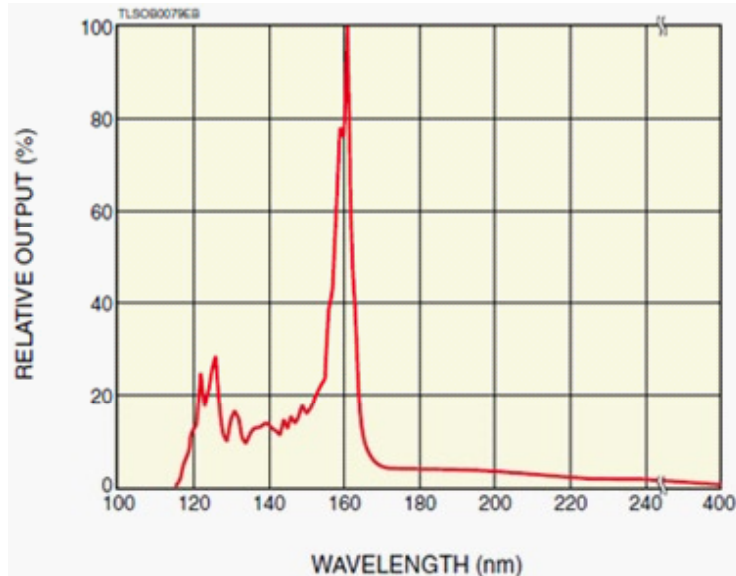


Figura 8.1. Espectre d'emissió de la làmpada de deuteri.

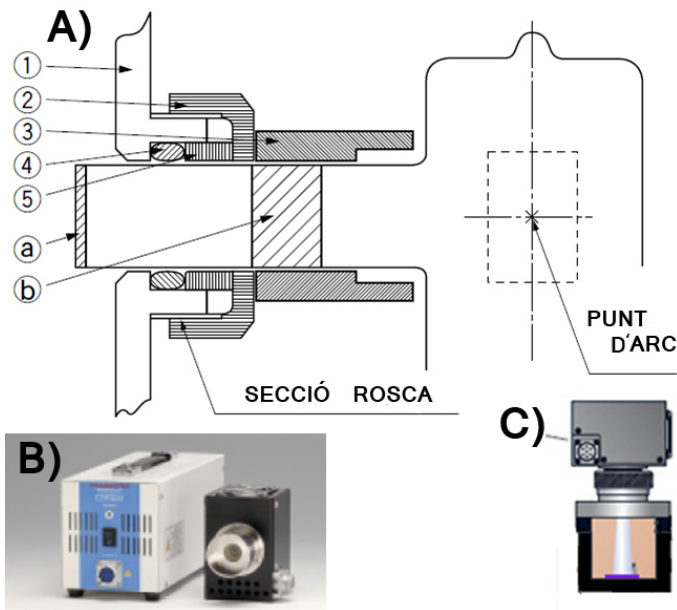


Figura 8.2. A) Detall del tancament entre la làmpada i el reactor on es pot observar la paret del reactor (1), rosca femella d'ajustament (2), tap de topall (3), junta tòrica d'estanqueitat (15x4 mm) (4), separador (5), finestra de MgF_2 (a), segellament (b) B) Foto de la làmpada junt amb la seua reactància C) Esquema del reactor.

El segon reactor que s'ha utilitzat està dotat d'un cos cilíndric de quars sintètic (suprasil®) d'unes dimensions de 15x5 cm. El quars es tanca amb dos cilindres d'alumini que encaixen mitjançant juntes tòriques de cautxú sintètic (Viton®) assegurant l'estanquitat del sistema. El reactor forma una càmera de 300 ml. Disposa de 3 entrades/sortides amb vàlvules per a la càrrega de gasos i presa de mostra. Les mostres en pols que s'introdueixen han estat pel·letitzades prèviament amb un gra de tamany 46-74 mesh i s'escampen uniformement en una superfície de 4x13 cm². El reactor està dotat amb un termoparell i un manòmetre digital per al control de la temperatura i pressió, respectivament. El fotorreactor, juntament amb els llums, es tanca mitjançant un cilindre d'alumini exterior, i amb una entrada ràpida es distribueix el N₂ a la cambra que queda entre la font d'emissió i la finestra de quars. S'utilitza el N₂ per eliminar tant l'O₂ com l'H₂O creant una atmosfera inert i que d'aquesta manera l'emissió VUV (185nm) arribe al nostre reactor. El flux de N₂ que s'ha utilitzador per a la purga és de 250 ml/min durant els 5 minuts previs a encendre el llum i després un flux constant de 20 ml/min en el transcurs de la reacció. La Figura 8.3 mostra l'esquema i fotografia del reactor utilitzat.

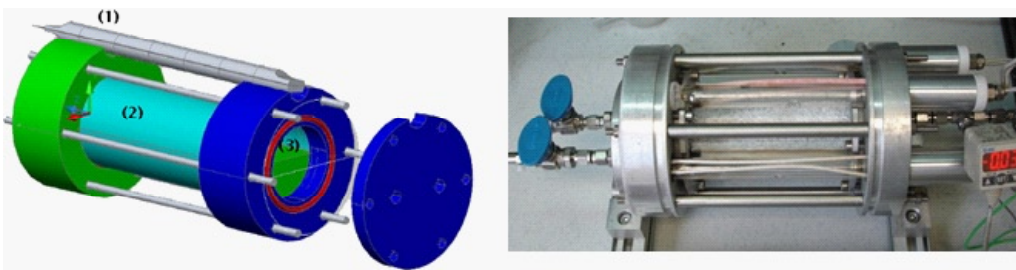


Figura 8.3: Esquerra, fotorreactor juntament amb làmpada de In Hg (1), finestra de quars sintètic (2), càmera de gasos (3). Dreta, foto del fotorreactor.

Làmpada d'amalgama In-Hg

Aquest llum té principalment dues bandes d'emissió a 185 nm i 250 nm. La potència emesa a 254 nm és de 10 W i 4 W a 185 nm. Aquest llum és de Heraeus i per la irradiació a 185 nm s'han utilitzat tres llums d'una potència elèctrica de 45W cadascuna. En la figura 8.6 es pot veure l'espectre d'emissió d'aquestes làmpades.

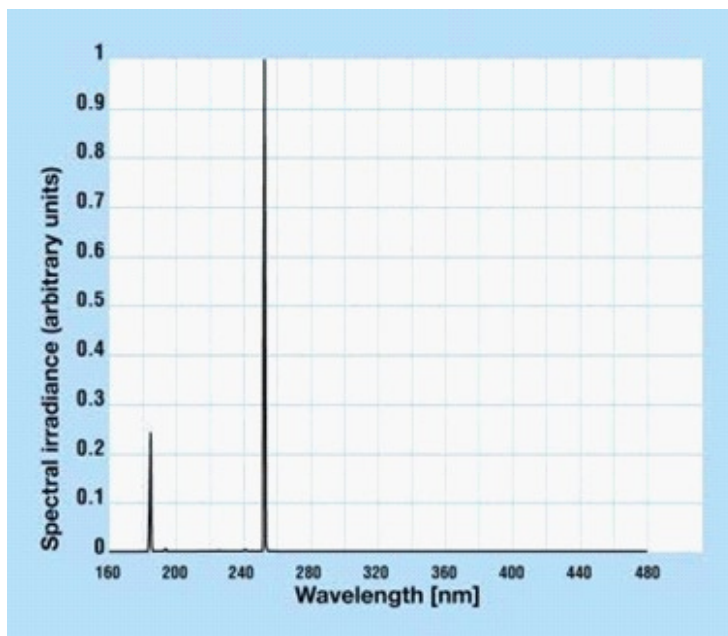


Figura 8.4. Espectre d'emissió de la làmpada d'amalgama In-Hg

Simulador Solar

El simulador solar utilitzat en la present tesi va ser subministrat per Oriel (Newport 66321). Aquest model té un sistema de reflector darrere i una òptica de condensació. La refrigeració del llum es realitza mitjançant ventilació d'aire forçada. Aquest sistema està dotat amb un llum de Hg (Xe) 1000 W de potència. L'esquema de la làmpada i una foto del sistema es mostra a la Figura 8.5. D'altra banda la Figura 8.6 mostra un espectre de la irradiància de la làmpada. En la Figura 8.7 es pot veure l'espectre del filtre que utilitzat per a irradiar amb el simulador solar sols amb llum visible ($\lambda < 400$ nm).

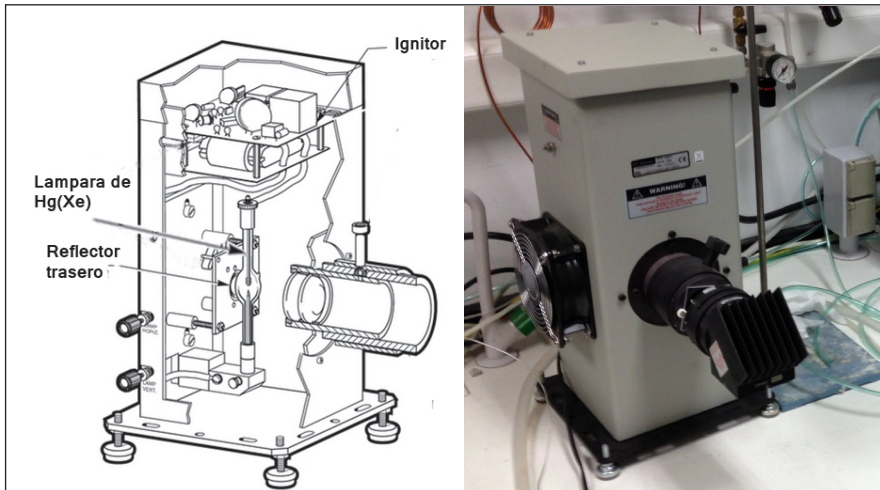


Figura 8.5. Esquerra, esquema del simulador solar Oriol. Dreta, foto del simulador solar.

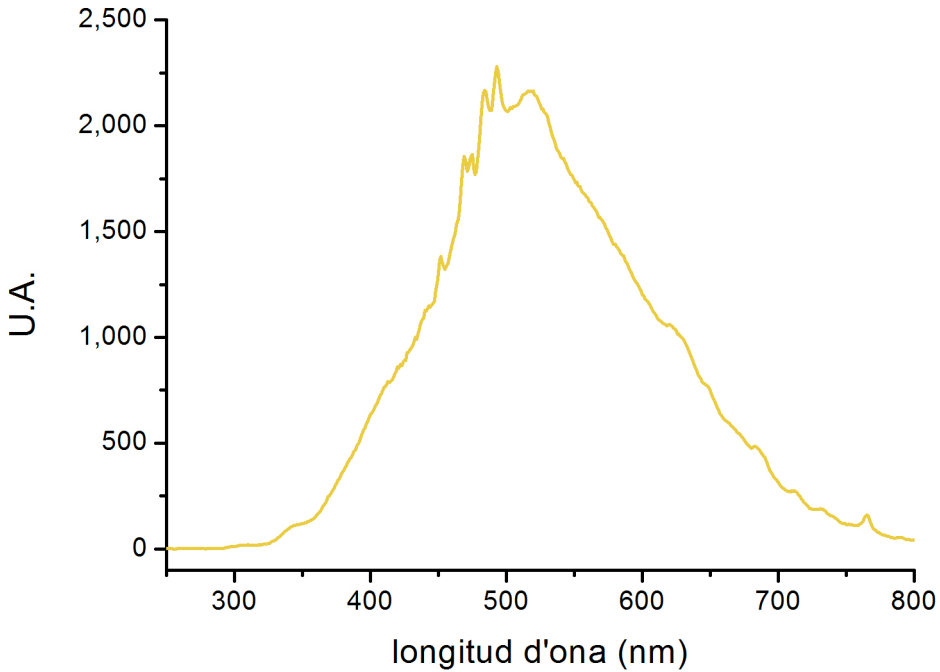


Figura 8.6. Espectre de simulador solar.

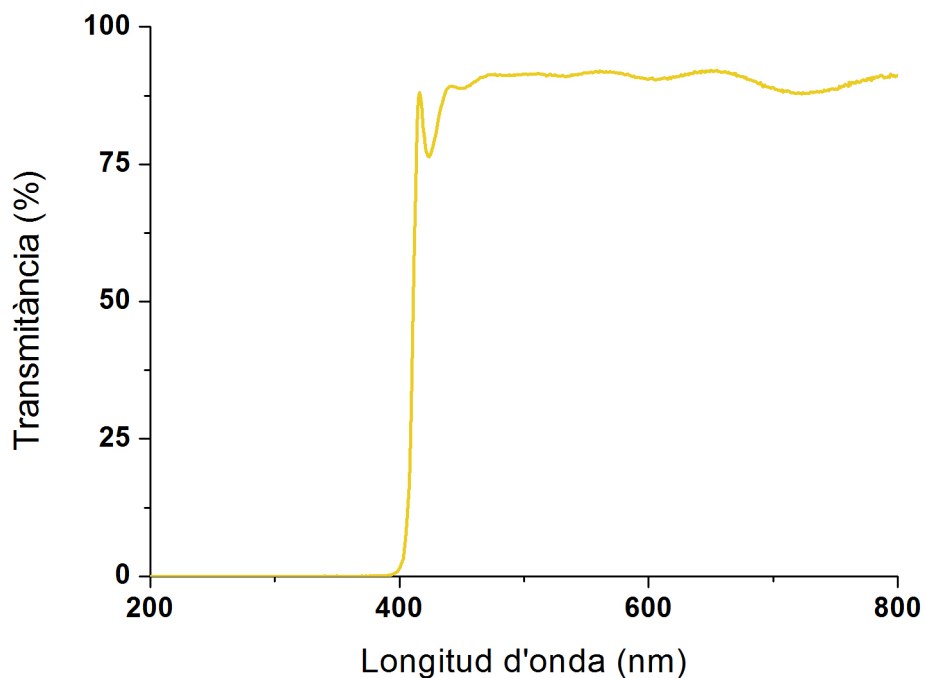


Figura 8.7. Espectre del filtre de tall del simulador solar ($\lambda < 400$ nm).

Llum visible LED

Per a la irradiació amb llum de l'espectre visible s'ha utilitzat un díode d'emissió de llum (LED) que posseeix una banda principal centrada a 450 nm i una altra més ampla que va des dels 550 als 750 nm. Aquest díode té un flux de 9000 lm, treballant a una potència de 28 V i 2.1 A d'intensitat. Les Figures 8.8 i 8.9 mostren una fotografia del díode d'emissió de llum i un espectre de la irradiança del llum, respectivament.



Figura 8.8 . Foto del díode d'emissió de llum.

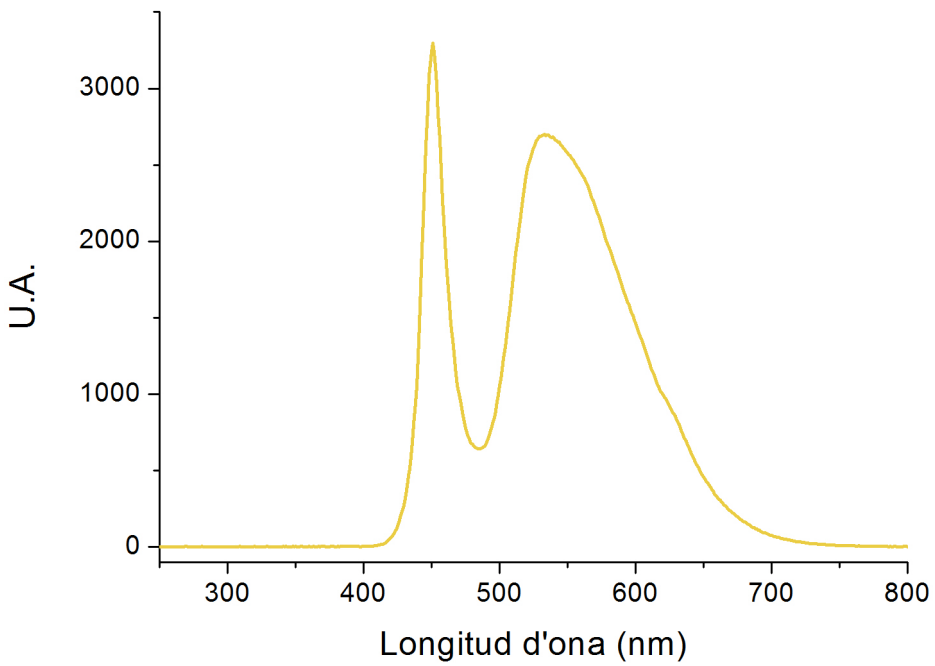


Figura 8.9 . Espectre d'irradiança del llum LED.

Es carrega el catalitzador en el reactor, utilitzant una bomba de buit per evacuar l'atmosfera ambient per baix dels 3 mbar. El temps aproximat de l'evacuació és de 10 minuts. A continuació s'omple el reactor amb el corrent del gas, fins a arribar a 1 bar. Per tal de minimitzar el contingut d'aire que hi ha al reactor, es realitzen tres cicles d'ompliment/evacuació dels gasos.

Els productes gasosos s'han analitzat, utilitzant un Cromatògraf de gasos (GC). El sistema de GC emprat és un analitzador ràpid de gasos de refinaria de Bruker dotat amb 3 canals. El primer canal ("Front") analitza l' H_2 i posseeix amb una columna micro packet HayeSep Q i Molsieve 5A, amb l'Argó com a gas portador, i està dotat amb un detector de conductivitat tèrmica (TCD). El segon canal ("Middle") analitza els gasos permanents: CO, CO₂, N₂ i O₂ mitjançant una combinació d'una columna microempaquetada HaysepQ, HN un altra Molsieve 13x i un detector TCD El gas portador d'aquest segon canal és He. El tercer canal ("Rear") analitza els hidrocarburs des C1 a C6 en una columna plot Al₂O₃ i He com a gas portador. El detector per a aquest tipus de gasos és un detector de ionització de flama (FID). A la figura 8.10 podem feure un esquema de les connexions i tuberies per a cromatògraf de gasos que hem utilitzat.

Els productes gasosos de la reacció els vam analitzar agafant una mostra de 50 ml de volum del reactor amb una jeringa especial de gasos. La mostra s'injectà al G.C., i passa a través de la línia que connecta els tres "loops" d'injecció, purgant qualsevol resta d'aire u altres mostres anteriors. (Vegeu figura 8.10, línia d'entrada de mostra). Els paràmetres principals del programa emprat per a la separació es resumeixen a la Taula 8.1.

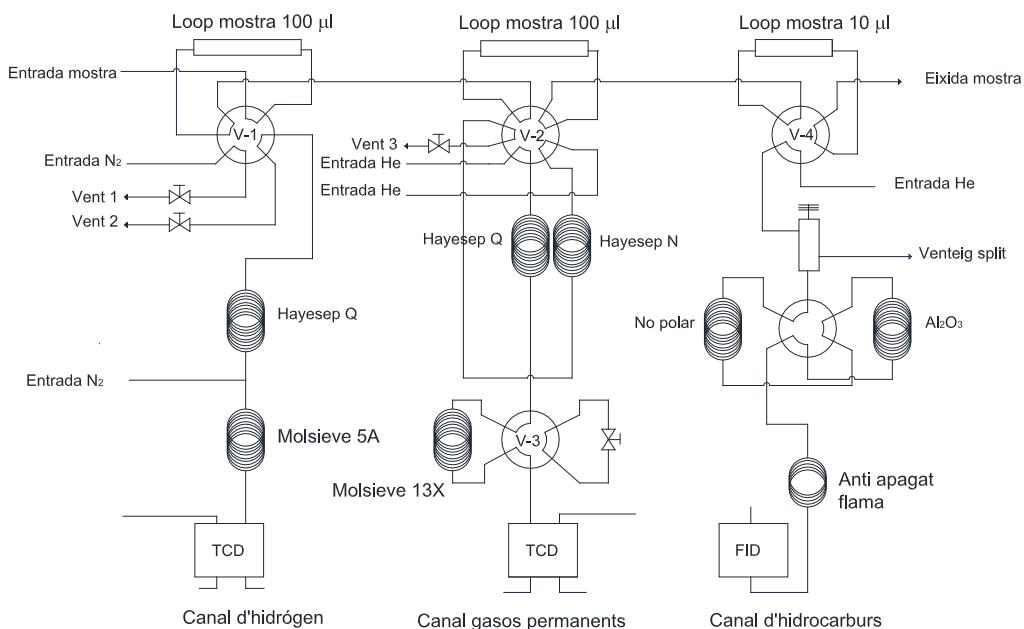


Figura 8.10. Esquema de les connexions i tuberies per al Cromatògraf de gasos.

$$Conversió Total_a(T) = \frac{n_{a,t=0} - n_{a,t=final}}{n_{a,t=0}} * 100$$

Taula 8.1. Condicions de programa utilitzat en el GC per l'anàlisi de gasos.

Injector	Split ratio	50:1
Programa de pressió		
Front		
Middle		56 psi – 1 min
Rear		27 psi – 1 min
Programa de temperatura del fron		
Front		50 °C
Middle		50 °C
Rear		
Gas portador de les Columnes		
Front		Ar
Middle		He
Rear		He
Detectors		
Front	TCD	175°C
Middle	TCD	175°C
Rear	FID	300 °C

La Figura 8.11 mostra un cromatograma de gasos d'una mostra patró que conté H₂ (8.54%), CO₂ (1.02%), CO (9.08%), N₂ (72.41%), Ar (2.04%), CH₄ (1.9%), C₂H₄ (1.06%), C₂H₆ (0.99%), C₃H₈ (1.05%), C₃H₆ (1.05%), C₃H₄ (0.9%).

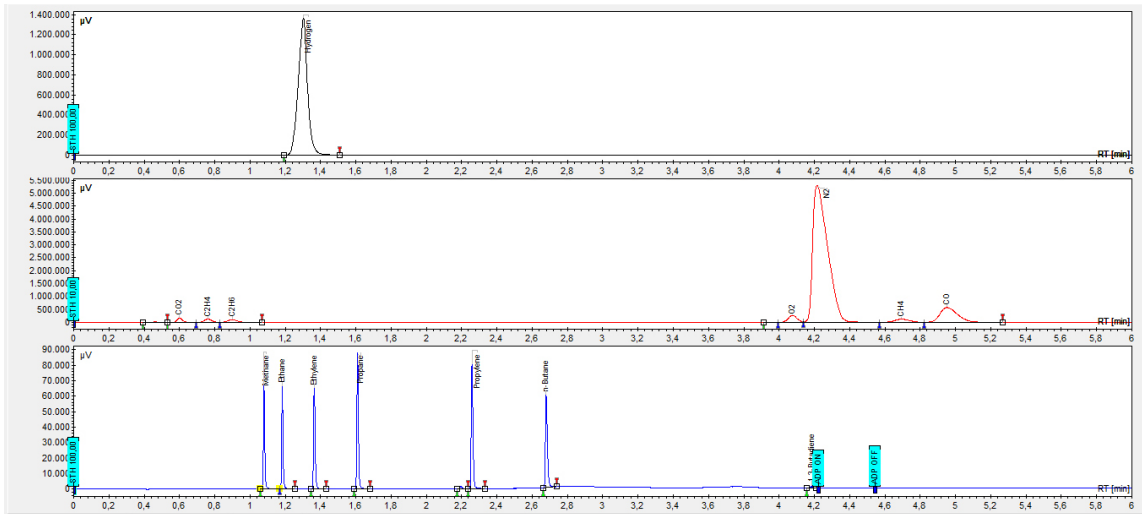


Figura 8.11. Cromatograma i d'una mostra patró que conté H TCD (a), segon canal dotat amb TCD (b) i el tercer canal dotat amb un FID (c)

En aquest tipus d'estudis la presència d'una fase gas i d'una fase sòlida obliga a determinar el percentatge de conversió de metà a causa dels productes presents tant en la fase sòlida com en la fase gasosa. La conversió es determina mitjançant quantificació dels productes presents en cada una de les fases a temps final de reacció. La fase sòlida es quantifica mitjançant anàlisi elemental i amb RMN ^{13}C del sòlid, i la fase gas per cromatografia, emprant el N_2 com a patró intern.

La conversió total, es calcula a partir de les àrees dels reactius en fase gas inicial i final, emprant el N_2 com a patró intern. La conversió en la fase gas, la calculem a partir de les àrees dels pics cromatogràfics tant en els dos detectors TCD com en el FID. Els factors de resposta (FR) per als compostos detectats en el FID i en el TCD, els vam obtenir experimentalment injectant mostres gasoses des de mesclades certificades en bales pressuritzades subministrades per Aballó-Linde. Tots els factors de resposta emprats els vam calcular en base molar.

$$\text{Conversió Total } a(t) = \frac{n_{a,t=0} - n_{a,t=final}}{n_{a,t=0}} \times 100 \quad \text{Eq. 8.1.}$$

$$\text{Conversió Fase gas } (t) = \frac{n_{a,t=0} - \sum n_{\text{productes gas}, t=final}}{n_{a,t=0}} \times 100 \quad \text{Eq. 8.2.}$$

$$\text{Conversió Fase sòlida } (t) = \frac{n_{a,t=0} - \sum n_{\text{productes sòlid}, t=final}}{n_{a,t=0}} \times 100 \quad \text{Eq. 8.3.}$$

$n_{a,t=0}$ = nombre de mols del reactiu a temps inicial

$n_{a,t=final}$ = nombre de mols del reactiu a temps final

$n_{p,t=final}$ = nombre de mols del producte a temps final

La selectivitat del producte i (p_i), l'hem calculada com:

$$\text{Selectivitat } p_i(t) = \frac{n_{p_i,t=t}}{(n_{a,t=0} - n_{p_i,t=t})} \times 100 \quad \text{Eq.8.4.}$$

$n_{p_i,t=t}$ = nombre de mols del producte i a un temps de reacció

$n_{r,t=final}$ = nombre de mols del reactiu a temps final

$n_{r,t=0}$ = nombre de mols del producte a temps inicial

En els experiments que s'arreguen productes en la fase sòlida, s'analitzaren per separat, els resultats de l'anàlisi es converteixen en mols de cada producte i amb la massa total de carboni analitzada per anàlisi elemental i el RMN ^{13}C del sòlid. Aquest mols dipositats a la fase sòlida s'incorporen als balanços de carboni per a cada anàlisi, arribant a uns valors quasi sempre superiors al 95%. En el cas del benzé hi ha balanços que son inferiors, per no haver pogut incorporar als balanços els possibles productes de polimerització que es formen en la reacció i dipositen a les parets del reactor.

L'activitat catalítica intrínseca expressada com freqüència de renovació del lloc actiu (Turnover frequency, TOF), en base al nombre total de mols d'OH superficials l'hem calculat com es mostra a les equacions 8.4.

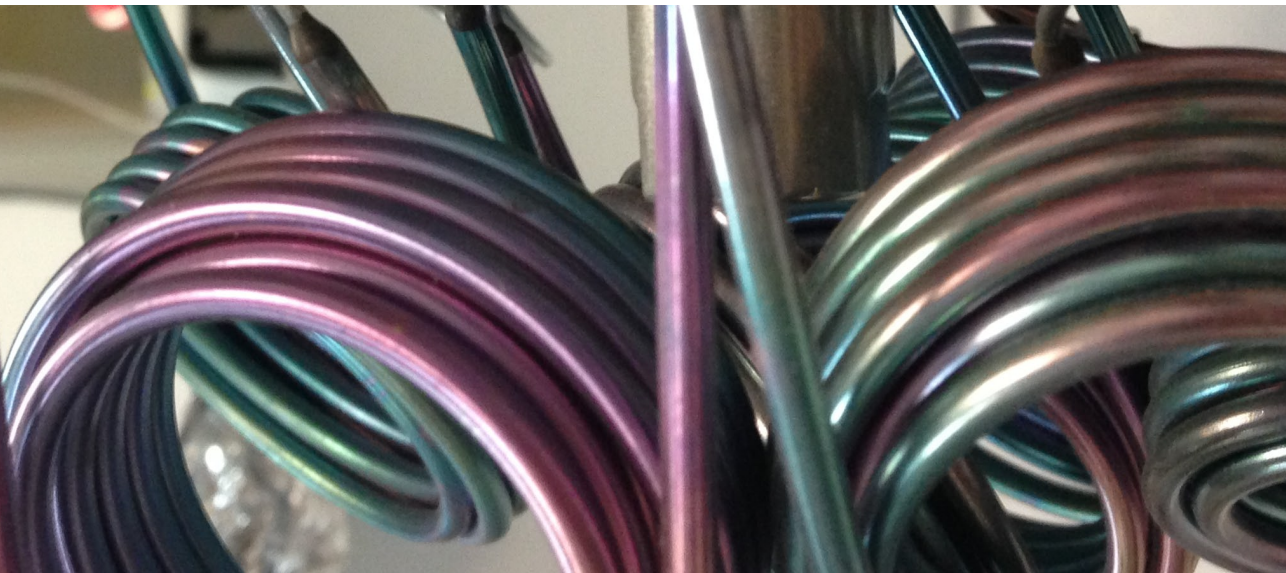
$$TOF (s^{-1}) = \frac{\text{Molècules } CH_4 \text{ convertides}}{\text{Àtoms superficials} \times \text{temps}} \quad \text{Eq. 8.4.}$$

La identificació dels productes de reacció la vam estudiar per espectrometria de masses. L'espectròmetre de massa emprat va ser un HP-Agilent 5973 dotat amb un detector quadrupol d'ionització per impacte electrònic. La columna emprada per a la separació dels productes va ser una HP-5 MS de 30 m de longitud, 0.25 mm de diàmetre intern i 0.25 μm d'espessor.

1. Cambor, M.A., A. Corma, and S. Valencia. "Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta", *Journal of Materials Chemistry*, 1998. 8: p. 2137-2145.
2. Corma, A., M.T. Navarro, F. Rey, and S. Valencia. "Synthesis of pure polymorph C of Beta zeolite in a fluoride-free system", *Chemical Communications*, 2001: p. 1486-1487.
3. Corma, A., V. Fornes, J.M. Guil, et al. "Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. 38: p. 301-309.
4. Corma, A., U. Diaz, M.E. Domine, and V. Fornes. "New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H_2O_2 ", *Journal of the American Chemical Society*, 2000. 122: p. 2804-2809.
5. Corma, A., F. V., M.T. Navarro, and J. Pérez-Pariente. "Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates", *J. Catal.*, 1994. 148: p. 569-574.

C9

Conclusions



D'acord amb els objectius proposats en la present memòria, hem proporcionat dades que demostren l'aplicabilitat de la radiació UV en la zona llunyana per activar superfícies sòlides amb una elevada densitat de grups hidroxil i de manera indirecta produir la transformació de metà, età, benzé CO_2 i CO . Els resultats que hem obtingut són d'una gran novetat i podrien conduir a estratègies que pogueren ser aplicables com a alternatives als processos industrials duts a terme actualment per a l'activació d'aquestes molècules.

En particular les conclusions que es poden extraure de cada un dels capítols que conformen la present tesi doctoral són els següents:

- La irradiació de superfícies d'aluminosilicats i silicats amb una elevada densitat de grups hidroxil amb llum UV llunyana genera radicals sililoxil i àtoms d' H_2 . Els radicals sililoxil són capaços d'iniciar processos radicalaris amb el metà, els quals es troben altament influenciats per la presència d' O_2 en el medi. En el cas més favorable s'ha aconseguit la transformació del 17% de CH_4 mitjançant la irradiació de zeolita Beta en presència d' O_2 amb una selectivitat cap als productes oxigenats d'un àtom de C superior al 90%. Aquest procés té un consum d'energia estimat de $7.16 \text{ Gcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$ convertit. Es considera que la tècnica

d'irradiació amb llum UV llunyana podria ser competitiva front al procés industrial del reformat al vapor, el qual requereix una major inversió tant en infraestructura com en equipament.

- La irradiació de zeolita Beta amb llum UV llunyana en presència d'una atmosfera d'età contenint O_2 produeix la conversió d'aquest hidrocarbur en una mescla de compostos oxigenats d'un i dos carbonis, amb un consum d'energia estimat 7 vegades inferior al procés anàleg emprant CH_4
- La irradiació de zeolita ZSM-5 amb llum UV llunyana en presència de benzé condueix a la formació de fenol amb una selectivitat del 10% i una conversió del 89%. Si el procés es porta a terme en un sistema amb NH_3 en excés, s'obté la formació d'Anilina amb selectivitats al voltant del 6%. Els balanços de matèria, però, indiquen la formació de quantitats elevades d'oligòmers que s'assumeix que provenen de l'oligo/polimerització d'aquests benzens substituïts.
- La irradiació de CO_2 amb llum UV a la zona llunyana permet fins a una conversió del 40% de CO_2 a una barreja de CH_4 i CO. La presència de la LDH augmenta la conversió de CO_2 respecte a processos anàlegs en els quals el sòlid es troba absent i la irradiació es porta a terme en fase gas. Mentre que la irradiació amb barreges d' H_2 no es veu molt influïda per la presència de sòlid, s'ha observat un clar augment de la conversió per a la transformació de CO_2 amb vapor d' H_2O en presència de sòlids bàsics. Aquests sòlids augmenta en més de tres vegades la conversió del CO_2 .
- S'ha desenvolupat un procés d'activació del CO_2 en dues etapes, la primera de les quals es duu a terme en fase gas irradiant CO_2 anhidre amb llum UV llunyana per generar CO amb selectivitat total. La segona etapa consisteix en la reacció de CO amb H_2 o vapor d' H_2O sobre un

fotocatalitzador i emprant llum solar. Aquesta segona reacció transcorre amb conversions pràcticament totals utilitzant un catalitzador tipus p com el NiO i atmosfera d'H₂. La selectivitat cap al CH₄ és del 90%.

En conjunt, els treballs d'aquesta tesi doctoral demostren l'interès que les irradiacions amb llum UV llunyana poden tindre per a l'activació de molècules poc reactives com ara hidrocarburs lleugers i CO₂. Els nostres estudis han demostrat igualment que la presència d'una superfície sòlida pot augmentar l'eficiència i variar la distribució de productes en aquests processos. Atès l'interès que les irradiacions basades en llum solar tenen actualment com a font d'energia renovable, cal destacar el procés de reducció del CO que es pot dur a terme mitjançant llum solar i l'ocupació de fotocatalitzadors convencionals com òxids metàl·lics.

pb

publicacions

1. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García. "Selective, Room-Temperature Transformation of Methane to C1 Oxygenates by Deep UV Photolysis over Zeolites", *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133: p. 17257-17261.
2. Sastre, F., V. Fornés, A. Corma, and H. García. "Conversion of Methane into C1 Oxygenates by Deep-UV Photolysis on Solid Surfaces: Influence of the Nature of the Solid and Optimization of Photolysis Conditions", *Chemistry – A European Journal*, 2012. 18: p. 1820-1825.
3. Sastre, F., A. Corma, and H. García. "Deep UV photocatalytic activation of ethane on silica surfaces", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 128: p. 84-90.
4. Sastre, F., A. Corma, and H. García. "185 nm Photoreduction of CO₂ to Methane by Water. Influence of the Presence of a Basic Catalyst", *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134: p. 14137-14141
5. Sastre, F., M. Oteri, A. Corma, and H. García. "Photocatalytic Water Gas Shift using visible or simulated solar light for the efficient, room-temperature hydrogen generation", *Energy & Environmental Science*, 2013.
6. Sastre, F., A. Corma, and H. García. "Visible or Solar light photocatalytic CH₄ generation from CO"

pt

patents

1. Sastre, F., A. Corma, and H. García. *"Procedimiento de transformación de metano a derivados oxigenados de un átomo de carbono"*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universitat Politècnica De València. PCT/ES2012/070008, 2012
2. Sastre, F., A. Corma, and H. García. *"Reducción fotoquímica de dióxido de carbono a compuestos con aplicación como combustibles."*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universitat Politècnica De València. 2013

rm

resum

En la present tesi doctoral s'ha estudiat l'aplicació de llum UV llunyana per a l'activació d'hidrocarburs, CO_2 i CO . S'ha demostrat l'aplicabilitat de la radiació UV llunyana per activar superfícies sòlides amb una elevada densitat de grups hidroxils i produir la transformació de metà, età, benzé, CO_2 i CO .

Fotòlisi amb llum UV llunyana (165 o 185 nm) dels grups hidroxil de la superfície dels sòlids condueix a la ruptura d'enllaços homolítics O-H generant radicals sililoxil que poden iniciar l'activació de metà o età a temperatura ambient. La distribució dels productes d'irradiació amb aquest procediment de radicals depèn de l'absència o presència d'oxigen i pot conduir a la formació de productes oxigenats d'un o dos carbonis juntament amb alcans lleugers. Hem estudiat el comportament de la irradiació zeolita ZSM-5 amb llum UV llunyana amb la presència de benzé y atmosferes de NH_3 o H_2O

La irradiació de CO_2 amb llum UV a la zona llunyana, permet la conversió del CO_2 a una barreja de CH_4 i CO . La presència de sòlids augmenta la conversió de CO_2 respecte a processos anàlegs en els quals el sòlid es troba absent i la irradiació es porta a terme en fase gas.

S'ha desenvolupat un procés d'activació del CO_2 en dues etapes, les primeres de les quals, es duu a terme en fase gas irradiant CO_2 anhidre amb llum UV llunyana per generar CO . La segona etapa consisteix en la reacció de CO amb H_2 o vapor d' H_2O sobre un fotocatalitzador i emprant llum solar.

S'ha demostrat el gran interès que irradiacions amb llum UV llunyana poden tenir per a l'activació de molècules poc reactives com ara hidrocarburs lleugers i CO_2 .



resumen

En la presente tesis doctoral se ha estudiado la aplicación de luz UV en la zona profunda para la activación de hidrocarburos, CO_2 y CO . Se ha demostrado la aplicabilidad de la radiación UV lejana para activar superficies sólidas con una elevada densidad de grupos hidroxilos y producir la transformación de metano, etano, benceno, CO_2 y CO .

La fotólisis con luz UV lejana (165 o 185 nm) de los grupos hidroxilo de la superficie de los sólidos conducen a la ruptura de enlaces homolíticos O-H generando radicales sililoxil que pueden iniciar la activación de metano o etano a temperatura ambiente. La distribución de los productos de irradiación con este procedimiento de radicales depende de la ausencia o presencia de oxígeno y puede conducir a la formación de productos oxigenados de uno o dos carbonos junto con alcanos ligeros. Hemos estudiado el comportamiento de la irradiación zeolita ZSM-5 con luz UV lejana con la presencia de benceno en atmósferas de NH_3 o H_2O

La irradiación de CO_2 con luz UV en la zona lejana, permite la conversión del CO_2 a una mezcla de CH_4 y CO . La presencia de sólidos tales como las HT aumenta la conversión de CO_2 con respecto a procesos análogos en los que el sólido se encuentra ausente y la irradiación se lleva a cabo en fase gas.

Se ha desarrollado un proceso de activación del CO_2 en dos etapas, las primeras de las cuales, se lleva a cabo en fase gas irradiando CO_2 anhidro con luz UV lejana para generar CO . La segunda etapa consiste en la reacción de CO con H_2 o vapor de H_2O sobre un fotocatalizador y empleando luz solar.

Se ha demostrado el gran interés que irradiaciones con luz UV lejano pueden tener para la activación de moléculas poco reactivas tales como hidrocarburos ligeros y CO_2 .

ab

abstract

In this doctoral thesis we have studied the irradiation in the deep UV region for the activation of hydrocarbons, CO₂ and CO. We have demonstrated the applicability of the deep UV irradiation for activating surfaces with a high density of hydroxyl groups and we have achieved the conversion of methane, ethane, benzene, CO and CO₂.

Deep UV photolysis (165 or 185 nm) of surface silanol groups leads the homolytic O-H bond breaking, generating silyloxy radicals and hydrogen atoms. Silyloxy radicals are able to activate methane and ethane through hydrogen abstraction, whereby methyl or ethyl radicals are formed. The product distribution of this radical process depends on the absence or presence of oxygen and may lead to the formation of C1 or C2 oxygenates together with light alkanes. We have studied the behavior of ZSM-5 zeolite irradiated with deep UV light in the presence of benzene or NH₃ H₂O atmospheres.

Photolysis of CO_2 irradiation in the deep UV zone in the presence of H_2 or H_2O , gives CH_4 . The presence of solids such as LDH increases the conversion of CO_2 compared with similar processes where there is no solid and irradiation is carried out in gas phase. We have developed a CO_2 activation process in two stages; the first one is conducted under anhydrous CO_2 gas with deep UV irradiation to generate CO. The second stage involves the reaction of CO with H_2 or H_2O in gas phase or on a photocatalyst and using sunlight.

It has shown the great interest deep UV region may have to activate unreactive molecules such as light hydrocarbons and CO_2 .

