
OXIDACIÓN SELECTIVA FOTOASISTIDA DE METANOL EMPLEANDO UN CATALIZADOR HÍBRIDO TiO₂/C

M.L. García Albarracín, M. Cortés-Reyes, M.A. Larrubia, C. Herrera, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, España, E-29071.
e-mail: marisagarcia51@gmail.com

Las reacciones de oxidación selectiva heterogénea en fase gaseosa de alcoholes son de interés y, en concreto, la oxidación térmica de metanol como uno de los procesos industriales más importantes para la producción de formaldehído. Por otra parte, los procesos de oxidación de baja temperatura son una alternativa y la comprensión de los procesos fotoasistidos empleando nuevos materiales es clave para desarrollar fotocatalizadores efectivos.

En esta contribución se presenta el desarrollo de un catalizador fotoactivo y la evaluación de su comportamiento en la reacción de la oxidación heterogénea fotoasistida de metanol en fase gas como alternativa a la activación térmica y en el que también se aborda el estudio mecanístico *in situ* del proceso de fotooxidación de metanol.

Se ha desarrollado un procedimiento de síntesis y la caracterización de un nuevo fotocatalizador híbrido TiO₂-(M) soportado en carbono. El soporte estructural de naturaleza carbonosa se ha preparado empleando una fuente de celulosa, papel de filtro comercial, mediante un proceso de activación y funcionalización *in situ* simultáneos. Una de las rutas, como la que se describe en esta contribución, es el procedimiento en una única etapa para un material conformado por enrollamiento en espiral, que supone la descomposición térmica en atmósfera inerte a baja temperatura, de celulosa previamente impregnada con isopropóxido de titanio como precursor con un contenido equivalente para depositar un 35% en peso de TiO₂ y un precursor de un segundo componente en este caso plata, Ag, para obtener un 1% sobre la masa total de catalizador. Posteriormente el material conformado fue activado en atmósfera inerte de forma prolongada, para obtener finalmente un catalizador identificado como TiO₂-Ag/C; que fue caracterizado morfológica, estructuralmente y mediante Raman y XPS.

Se ha abordado un estudio de reactividad y mecanístico del proceso de fotooxidación catalítica de metanol; mediante FTIR-*in situ* para determinar las especies bajo radiación UV en presencia de O₂ y la evaluación de la actividad en un sistema de reacción en fase gas bajo irradiación UV-Vis. La evaluación de la oxidación catalítica fotoasistida de metanol se ha estudiado con TiO₂-Ag/C y los respectivos monometálicos soportados y se han comparado con los de un TiO₂ comercial. Empleando una configuración donde el reactor tubular de cuarzo, está alojado en una cámara termostatazada y aislada de para evitar radiación, en el que se coloca el catalizador como un lecho estructurado de 0.2 g atravesado por el flujo de gas de manera descendente. La corriente de alimentación de 50 ml/min de O₂ contiene un 5%v/v de metanol como vapor saturado, y se han ensayado distintas condiciones de irradiación mediante lámparas de descarga de potencia variable entre 250-500W y el control de temperatura permite analizar a las temperaturas de reacción entre los 60 y 80°C. La corriente de salida se analiza empleando un cromatógrafo de gases en línea, modelo Agilent Technologies 7820A GC System.

El fotocatalizador mixto muestra la formación de TiO₂ con estructura cristalina, aunque no se detectan modificaciones sensibles por la incorporación de Ag sobre el soporte de base carbonosa, en el que destacan las señales de C-grafítico. Aun siendo la conversión de metanol muy baja, independiente de la temperatura y de la potencia de la radiación, el principal producto de la oxidación fotoasistida es el formiato de metilo, producto de la oxidación primaria, y no se detectan otros productos derivados como formaldehído o derivados de la condensación o descomposición del metanol.

Mediante FTIR *in situ* se ha registrado que cuando la capacidad de retención o de adsorción de metanol es baja se registran señales asociadas a la presencia principalmente de grupos CH₃O-, que evolucionan a formaldehído (HCHO) por reacción de metanol con O₂ del catalizador o grupos OH terminales bajo irradiación UV-Vis. Sin embargo, cuando la superficie del catalizador está saturada inicialmente de metanol se detecta una mayor densidad de grupos metoxi, que en las condiciones de irradiación y en presencia de O₂ dan lugar a la formación de especies formiato (HCOO-), que derivan en la formación de formiato de metilo, siendo esta la ruta principal de reacción que coincidiría con lo registrado con los experimentos a flujo realizados en régimen estacionario.

Se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de un material nanoestructurado-fotoactivo-híbrido de base TiO₂, con la posibilidad de ser modificado en una sola etapa mediante la incorporación de un segundo metal semiconductor (Ag) anclado sobre un soporte de naturaleza carbonosa, resultando un catalizador fotoactivo y selectivo a formiato de metilo en la reacción de oxidación asistida a baja temperatura de metanol.