



**Universidad
de La Laguna**

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Estudio de posibles mejoras para el
proceso fotocatalítico de reducción
de Dióxido de carbono con
semiconductores como
catalizadores.

Trabajo de fin de grado

Grado en Ingeniería Química Industrial

Director:

Dra. María Emma Borges China

Autor:

Isidro Carrascosa Gómez

Julio 2020

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido posible gracias a todos los conocimientos obtenidos durante toda la carrera y a la perseverancia ante las dificultades que se han ido presentando a lo largo de estos últimos 5 años.

En primer lugar quiero mostrar gratitud hacia todos los profesores de la carrera, los cuales, en mayor o menor grado han afectado a mi desarrollo e intereses a lo largo de la carrera y, de manera especial, a la **Dra. María Emma Borges Chinae** ya que, no solo acepto mi petición de ser ella mi tutora de TFG, sino que tomo de manera seria todas las propuestas que expuse y me ayudó a seleccionar aquellas que tenían más viabilidad para las circunstancias. No solo en la realización de este trabajo me ayudó, pues cuando intenté apostar por el programa Vulcanus, al cual por desgracia no conseguí acceder, accedió a mi petición de realizar una carta de recomendación, dos veces, que era necesaria para el papeleo necesario a entregar. Con todo ello, quiero dejar claro que me siento tremendamente agradecido ya que creyó en mi como alumno y como futuro ingeniero y, desde mi punto de vista, esa confianza en mi persona es algo invaluable y que me llena de respeto hacia la persona y profesional que es.

En segundo lugar, dar las gracias a mi familia, a pesar de que a veces no lo diga, siempre escucho los consejos y agradezco todo el apoyo que me han dado en los malos momentos, a pesar de las malas decisiones que pueda tomar. Siempre están ahí y es impagable la deuda que tengo con quienes me han criado y, en caso de mi hermana, me han acompañado todo este tiempo hasta la persona que hoy soy. Los sacrificios que han hecho sin decir o pedir nada a cambio y la firme creencia en que puedo superar todos los muros, cosa que uno mismo a veces duda, son cosas que el silencio guarda pero siempre se cargan a la espalda.

Por último, y no por ello menos importante, están los amigos, el día a día a veces nos hace flaquear pero siempre están ahí empujándonos hacia adelante y, como si de la familia fuese, creen en ti, en lo que eres y serás. También alivian la tensión con humor y charlas distendidas, a veces en la cafetería de la universidad y otras en un bar con billar, pequeños detalles del día a día que marcan la diferencia muchas veces entre poder o no. En este último sentido, debó hacer dos menciones en concreto, se lo debo ya que han sido las personas en las que más me he apoyado este último año **José Carlos García Martín**, estudiante del Grado en Ingeniería Química Industrial; **Juan Tareq González de Chávez Pérez**, Ingeniero Informático y **Nataly Sara Martín Díaz**, estudiante del Grado en Biología, grandes amigos que han estado ahí cuando lo he necesitado, apoyándome y ayudándome.

Firma del estudiante:

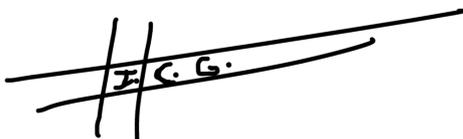
A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'J.C.G.' with a horizontal line crossing through it.

Tabla de contenido

Agradecimientos	1
Resumen / Abstract.....	4
Introducción	5
Fotocatálisis.....	5
Semiconductores.....	7
Aplicaciones generales	9
Principios de la investigación	10
Objetivo.....	10
Conceptos claves.....	10
• Plasmón.....	10
• Plasma	10
• Plasmón de superficie.....	10
• Resonancia	11
• Fotón	11
• Semiconductor	11
• Fotocatálisis.....	11
• Fibra óptica.....	11
• Conversión ascendente	11
• UVC.....	11
• AQY.....	12
Descripción del proceso	12

Propuestas de mejora	15
Materiales y procesos de fabricación	15
Mejora de la iluminación interna	17
Descripción.....	17
Principios.....	19
Dispositivo experimental.....	20
Aplicación de VHF para la formación de plasma no-térmico.....	24
Descripción.....	24
Principios.....	25
Teoría del dispositivo experimental	26
Aplicación de campo magnético variable de alta frecuencia.....	27
Descripción.....	27
Principios.....	28
Teoría del dispositivo experimental	29
Conclusiones	31
Cálculos y anexo	32
Bibliografía	45
Artículos y Libros	45

Resumen / Abstract

El trabajo desarrollado, es un conjunto de propuestas destinadas a la búsqueda de la mejora en los procesos fotocatalíticos para la degradación del dióxido de carbono y su reformulación, principalmente, a metano. Los productos que se obtienen, son reutilizados, en un principio, a nivel energético y, si fuera posible obtener compuestos más complejos o cadenas más largas, podrían destinarse a la petroquímica.

La mejora principal que se trata, centra sus esfuerzos en la actividad del catalizador, el dióxido de titanio. De manera secundaria, las otras dos expuestas a posteriori, se centra en facilitar la disociación de los compuestos clave pudiendo, a pesar de ello, ajustarse para apoyar la función descrita primeramente.

La mayor parte de las mejoras propuestas, si no se tiene cuidado, empezarán a abarcar más campos y a ganar gran complejidad, no siendo algo malo, pero, tal vez, no siendo adecuado para las dimensiones que debe tomar un Trabajo de Fin de Grado.

The work developed, it's a group of improvements for photocatalytic process on the degradation of carbon dioxide and the reformulation, mainly, on methane. The products obtained, will be reuse, at first, to obtain energy and, if it will be possible to get more complex compounds or longer organic chains, will be possible to use It on petro-chemistry .

Main improvement, focus the effort on the catalyst activity, in this case, titanium dioxide. In other hand, secondary proposals search a way to make easier dissociation of the key compounds and, although, rectify their configuration to work as the main improvement.

Most of these cases, if doesn't have care, will be involve a lot of fields and will gain complexity, it isn't something bad, but, maybe, it is not adequate for a final degree work dimensions.

Introducción

Este proyecto es el resultado de un proceso de curiosidad y descarte, de querer investigar, desarrollar e intentar encontrar una forma de implementar soluciones a problemas existentes e inquietudes intelectuales. Durante la investigación, este documento se ha visto rodeado de muchos campos, ya que, sin haberlo pretendido en un inicio, el campo de investigación es amplio y multidisciplinar, incluyendo en su desarrollo la física cuántica, la química y la ingeniería. La cantidad de información, de posibles mejoras que pueden plantearse, investigarse y ponerse a prueba experimentalmente, los fundamentos y principios que mueven todo el funcionamiento de la fotocatalisis, es increíblemente profundo y, cuya complejidad, más que asustar, atrae a querer conocer más y experimentar el conocimiento.

La elección también se vio afectada originalmente por la profesora que cumple las funciones de tutor de este trabajo ya que su campo de trabajo es este mismo que se desarrollará a continuación. Ella despertó la curiosidad por este campo y decantó la balanza que incluía la búsqueda de fuentes de energía alternativa y la reutilización de equipos industriales para nuevas utilidades. Por suerte, parte de estos temas, se han visto incluidos dentro del proyecto por la necesidad de mantener en mente un principio vital “Química verde e independencia de fuentes no renovables de energía”, concluyendo en algunos casos con la búsqueda y propuesta de métodos para mantener el estándar, como la utilización de generadores eólicos o placas fotovoltaicas o la utilización de equipos que pueden ser reciclados si así se deseara.

Para concluir, antes de comenzar con el bloque principal, es bueno y adecuado conocer, más que sea por encima, los orígenes de este campo de trabajo y del funcionamiento del catalizador, TiO_2 , el cual es un semiconductor por lo que es importante indagar en este campo.

Fotocatálisis

Etimológicamente la palabra fotocatalisis está compuesta por dos raíces griegas, “foto” (*phos*: luz) y catálisis (*katalyo*: descomponer), por lo que una traducción literal sería descomponer o disociar con luz. La catálisis en la química, se definiría como la alteración de la velocidad de reacción por la intervención de un material que la promueva y no participe como parte de la misma (catalizador)(1)(2). Por lo que, la fotocatalisis se podría definir como las reacciones que se producen o promueven en presencia de un material que adquiere las propiedades de un catalizador o que mejora sus características como tal en presencia de una fuente lumínica.

En la naturaleza, es algo bastante común que las reacciones se vean promovidas por la exposición a la luz solar, no tanto por el rango visible, sino por las franjas de infrarrojo y, principalmente, el ultravioleta. El ejemplo más cercano, es la fotosíntesis (Ilustración 1) que realizan los seres vivos autótrofos, no solo las plantas que comúnmente se ven, sino también

Estudio de posibles mejoras para el proceso fotocatalítico de reducción de Dióxido de carbono con semiconductores como catalizadores. Isidro Carrascosa Gómez

fitoplancton y bacterias. Estos organismos, recogen el CO₂ del medio y, mediante procesos fotocatalíticos, formulan compuestos orgánicos que van desde el metano o la glucosa hasta otros más complejos.

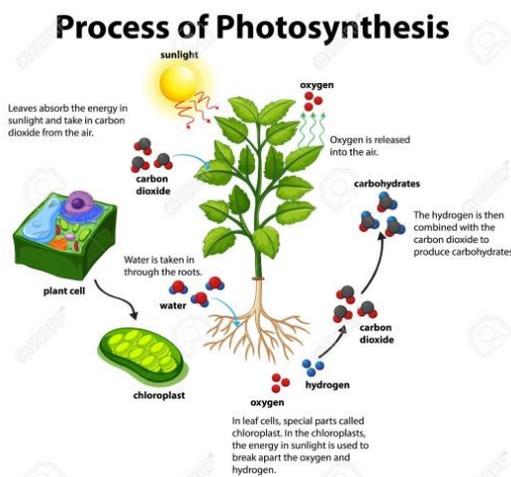


Ilustración 1 Proceso de Fotosíntesis.

Se podría decir, que el comienzo de este campo es con el efecto foto-eléctrico en el siglo XIX, pero no es hasta principios de la década de los 10s que no hay menciones dentro de la química sobre el fenómeno de la fotocatalisis, momento en el cual, no tenía la misma conceptualización que posee ahora, ya que se centraba más en la degradación de compuestos por exposición a la luz. Hasta 1921 no se avanzaría significativamente en este campo, es entonces cuando se publica un experimento para la formación de formaldehído en presencia de sales de un coloide de hidróxido férrico y uranio. Otros reportes de la época son, por ejemplo, foto-blanqueamiento de tintes en presencia de dióxido de titanio (1938) y los informes de Mashio "Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst" (1956)(3).

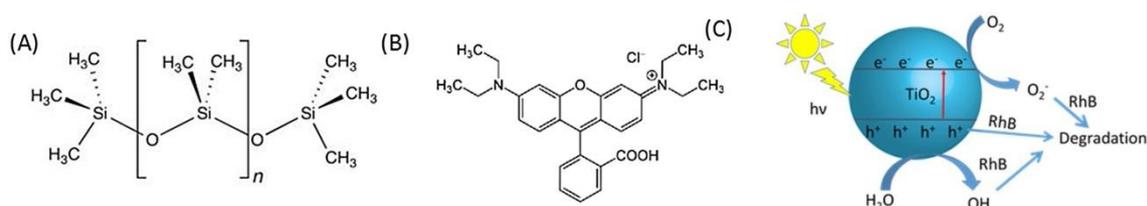


Ilustración 2 Estructura química de (A) PDMS y (B) Rodamina. (C) Esquema de la degradación de la Rodamina por medio de Dióxido de titanio en presencia de luz.

La Ilustración 2 es un ejemplo del funcionamiento de la degradación por fotocatalisis de un compuesto químico sensible a estos procesos, Rodamina en este caso, en presencia de TiO₂.

Pero el impulso definitivo al campo se dio en los 70s, primero con la publicación hecha por Fuyishima y Honda sobre la capacidad del H₂O de ser fotolizado electroquímicamente con una combinación iluminada de TiO₂ y electrodo de Pt oscuro para producir H₂ y O₂ (Ilustración 3), lo que siguió poco después, con estudios en busca de la panacea para producir combustible de H₂ como resultado de la crisis del petróleo de 1973(4)(5).

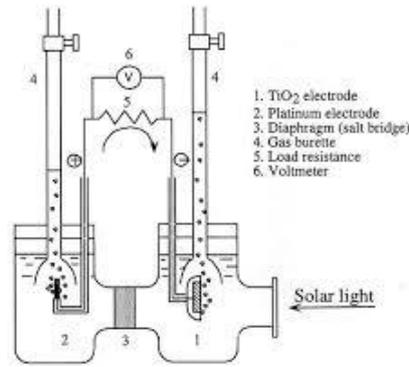


Ilustración 3 Experimento de Fujishima-Honda

En las décadas posteriores, las investigaciones se han centrado en conocer mejor el comportamiento de los semiconductores como fotocatalizadores, como mejorar su uso como tales y la investigación de nuevos materiales o combinaciones posibles para optimizar estos procesos(6).

Semiconductores

La historia de los semiconductores es bastante reciente, aunque la primera investigación relacionada a este campo fue el efecto de la temperatura sobre la resistencia en el sulfuro de plata en 1833 por Michael Faraday, su desarrollo se destaca a partir de la década de 1870 cuando se descubre el efecto de foto-conducción del selenio y el intento de usarlo para la transmisión de imágenes por telégrafo. Posteriormente y basándose en los trabajos de Charles Fritts, se construyeron los primeros rectificadores de estado sólido, o semiconductores, de corriente alterna, trabajos que no llegaron a tener impacto hasta los trabajos de Grondahl y Geiger, los cuales diseñaron y fabricaron de forma exitosa una versión más factible basada en el óxido de cobre en 1927 y, posteriormente, el uso de silicio y cristales de galena (sulfuro de plomo) en los detectores de ondas electromagnéticas como receptores de radio, despertó un interés mucho mayor en el campo de los semiconductores y, con la llegada del tubo de electrones o de vacío y su amplio uso, definió su entrada en los libros de ciencia e ingeniería de la época y en adelante (7). En la Ilustración 4 se muestran una versión básica de un circuito rectificador y un rectificador de estado sólido de óxido de cobre de los 30s, el cual en concreto, mide aproximadamente unos 5 cm y era capaz de rectificar señales de hasta 18V a 0,28 mA.

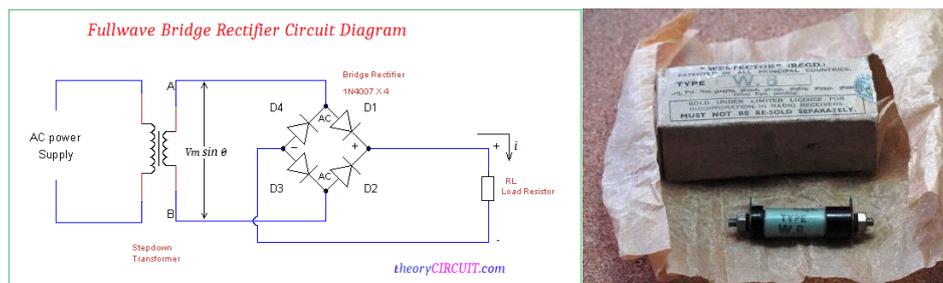


Ilustración 4 Circuito rectificador (Izq.) Rectificador de óxido de cobre Westector W6 (Dcha.)

Estudio de posibles mejoras para el proceso fotocatalítico de reducción de Dióxido de carbono con semiconductores como catalizadores. Isidro Carrascosa Gómez

Debido a las limitaciones que trajo consigo la segunda guerra mundial, se retomó el uso de los cristales de galena para los dispositivos de radiolocalización, debido a ello, hubo la necesidad de encontrar materiales con mejores características, métodos de purificación y crecimiento de cristal único, lo que trajo consigo en primer lugar, el desarrollo del silicio y el germanio, dando como primer resultado importante la aparición del transistor (1949) dando comienzo con este dispositivo el nacimiento de la electrónica moderna.

El uso de semiconductores en la fotocatalisis, se remonta a los 50s, cuando los semiconductores empiezan a experimentar un avance dentro de este campo, los primeros en ser sometidos a experimentación fueron el óxido de zinc, dióxido de titanio (Ilustración 5) y trióxido de dibismuto, siendo retratados en 1955 en la publicación *"Photocatalytic Properties of Oxides"* la cual describía la capacidad de estos materiales de promover la degradación de compuestos orgánicos al ser expuestos dichos óxidos a luz UV, además de, fotoconductividad, fluorescencia, fototrofia y fotólisis (4)(7).



Ilustración 5 Rutilo, mineral de TiO_2 (Izq.) y Polvo del mismo óxido (Dcha.)

En la imagen izquierda de la Ilustración 5, aparece el rutilo, mineral que constituye la fuente más común de dióxido de titanio y utilizado por sus altos índices de refracción y su capacidad para la polarización de la luz.

Hoy día, los semiconductores tienen aplicación en casi todos los equipos eléctricos y electrónicos que usamos y, con las nuevas tendencias ecológicas se han recuperado e incentivado nuevamente las investigaciones en materiales y diseños de equipos para el aprovechamiento de la luz, ya sea en la producción de electricidad o como fotocatalizadores dentro de la química lo que, posiblemente, convierta a estos materiales no solo en los elementos clave en la reciente evolución tecnológica de la humanidad, sino, como uno de los más importantes en la vida actual de cualquier persona.

Aplicaciones generales

Hoy en día, la fotocatalisis dentro de la vida diaria, y por acción del ser humano, ocupa un pequeño espacio, tal vez no el suficiente como para que sea significativo a la vista de la mayor parte de la población. Aun así, el desarrollo de este campo en algunos países como Japón deja entrever con mayor claridad su acción en el día a día. Las principales aplicaciones son las superficies auto-limpiantes y sistemas de purificación y descontaminación de aire y agua.

Las superficies auto-limpiantes, son aquellas capaces de degradar, tanto algunos contaminantes ambientales, como la capacidad de desinfectarse en sí misma. Esta propiedad desinfectante proviene de la capacidad de degradación de compuestos orgánicos como las que ya fueron descritas en los años 20s. Es por este mismo motivo, que se aplica en purificación y descontaminación, además de la capacidad de algunos materiales, como el TiO_2 , de degradar el CO_2 , NO_x o SO_x (8)(9).

Dentro de estos campos de investigación, los estudios, no solo se enfocan a la degradación de los contaminantes sino que, también, busca la reformulación de los mismos en productos aprovechables por la industria, por desgracia, actualmente, la capacidad de los dispositivos es limitada lo que todavía mantiene en la fase de desarrollo y escalado a planta piloto gran parte de estas investigaciones.

Por otro lado, el elemento clave de estos equipos, los semiconductores suponen actualmente el corazón tanto de la industria como de la vida diaria de cualquier persona, no solo siendo necesario para las aplicaciones de la fotocatalisis antes nombradas, sino en cualquier sistema que utilice electrónica y equipo eléctrico, lo que supone, gran parte de los equipos y útiles que se utilizan hoy en día, desde una simple linterna led o una bombilla, hasta una central nuclear o un cohete, con toda cantidad de puntos intermedios imaginables.

Principios de la investigación

Objetivo

La filosofía que sustenta este trabajo es avanzar sobre una industria respetuosa con el medio ambiente, reduciendo consumos eléctricos y, por tanto, la huella de carbono asociada a su producción actual y, por otra parte, aprovechar un gas de efecto invernadero, el dióxido de carbono, del cual se estima una producción anual en el 2019 de 33.000.000.000 de toneladas. Con lo cual la materia prima actualmente sin valor ninguno, es más, se paga por emitirlo a la atmosfera, pasaría a ser valorizado y, con un proceso de producción rentable, en el caso de poder ser escalable, al no ser necesaria la energía eléctrica en el proceso fundamental.

Este trabajo tiene como fin fundamental presentar tres mejoras para el proceso fotocatalítico de hidrogenación de CO_2 con fotocatalizador semiconductor de TiO_2 en configuración dopada y dejar definido un procedimiento experimental básico. En este trabajo, se plantearán los procesos con H_2O como uno de los reactivos aunque, de ser posible, es preferible el uso de H_2 .

Por otro lado, con este TFG se pretende introducir innovaciones, no solo en una búsqueda para la mejora de un proceso que permitiría la reducción de la emisión de gases nocivos (extrapolación a otros posibles contaminantes gaseosos) sino en el planteamiento de un modelo que pueda utilizarse para la producción a escala industrial.

Conceptos claves

Previo a la introducción de los principios, hay ciertos conceptos que deben ser aclarados, esos son los siguientes:

- **Plasmón:** Unidad teórica utilizada para la cuantificación de las oscilaciones del plasma(10)(11).
- **Plasma:** Estado de la materia consistente en gas ionizado o sustancias análogas donde, de forma diferenciada, se encuentran iones positivos y electrones libres en proporciones que suelen tender a poder considerar el conjunto sin carga eléctrica(12)(13).
- **Plasmón de superficie:** Efecto que se produce en la superficie de ciertos materiales, principalmente semiconductores y metales, en el cual los electrones entran en resonancia al ser irradiados con luz. En algunos documentos se describe como una situación donde la luz queda atrapada en la superficie de estos materiales, siendo los electrones libres responsables de ello, formándose una oscilación compleja entre estos dos entes. Esta

oscilación compleja es a lo que también denominan plasmón de superficie(13)(14).

- **Resonancia:** Fenómeno que consiste en que una onda, con una frecuencia determinada al entrar en contacto con un cuerpo con vibración propia y coincidente con la vibración de entrada hace que este mismo amplifique la onda al sumarse las amplitudes, en el caso de partículas subatómicas, el fotón incide con unas determinadas características sobre un electrón que, en este caso, se excita y promociona y, de manera más avanzada, puede dar lugar a plasma.
- **Fotón:** Concepto dentro de la cuántica como la mínima unidad expresable de radiación electromagnética, sin masa ni carga eléctrica pero con comportamiento de partícula(15).
- **Semiconductor:** Material que por su estructura permite el paso de la corriente eléctrica cuando se cumplen determinadas condiciones, normalmente referente al potencial eléctrico del sistema. Esto se debe a que a nivel atómico la banda de conducción y la banda de valencia no están solapadas, como en los conductores, pero existe un umbral de potencial a partir del cual se promocionan los electrones a la capa de conducción. La mayoría de estos materiales son óxidos metálicos o semimetales(4)(7).
- **Fotocatálisis:** Fenómeno que se basa en la capacidad de un material de comportarse como catalizador en presencia de luz. También son aquellos procesos en los cuales en presencia de un catalizador y exposición a luz, normalmente UV, se pueden llevar a cabo reacciones químicas que de forma espontánea no se producirían(1)(4)(9).
- **Fibra óptica:** Filamento fabricado con materiales capaces de conducir un haz de luz por su interior. Esto se produce debido a las propiedades ópticas del mismo, que permite que el haz se refleje sobre las paredes internas del filamento, normalmente acompañado de una baja atenuación.
- **Conversión ascendente:** Propiedad que poseen algunos materiales, principalmente Lantánidos, que permite la absorción de dos fotones de luz de baja frecuencia y su conversión y emisión en fotones de frecuencia ultravioleta. Esto es muy similar a los procesos de excitación-desexcitación que dan lugar a las emisiones de luz(16).
- **UVC:** Bajo definición del diccionario Merriam-Webster, es la radiación ultravioleta que se encuentra en el rango de 200 a 280 nm de longitud de onda(17).

- **AQY**: El rendimiento cuántico aparente por sus siglas, es la velocidad a la que las moléculas experimentan un evento dado por la absorción de fotones por unidad de tiempo(18).

Descripción del proceso

Se va a analizar, de manera cualitativa, el proceso fotocatalítico de hidrogenación de CO_2 . Este estudio se realiza tomando de referencia los equipos y métodos de fabricación utilizados por el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías Farmacéuticas de la Universidad de La Laguna y por los datos y procesos que puedan encontrarse en la bibliografía publicada y accesible de otros equipos de investigación.

El dispositivo experimental principal, está constituido por un reactor tipo Batch, cilíndrico, con relleno catalítico de monolito de TiO_2 en disposición de panel y rodeado por un espejo semicilíndrico para la mejora en la iluminación superficial.

La reacción en sí misma (Ilustración 6), tiene tres resultados posibles en las condiciones que se trabajan y el catalizador que se propone, desplazando las proporciones en los productos dependiendo de las condiciones de reacción y de la selectividad. Dependiendo del producto que se desea obtener, es realmente importante investigar las opciones y elegir adecuadamente que materiales catalíticos usar (19).

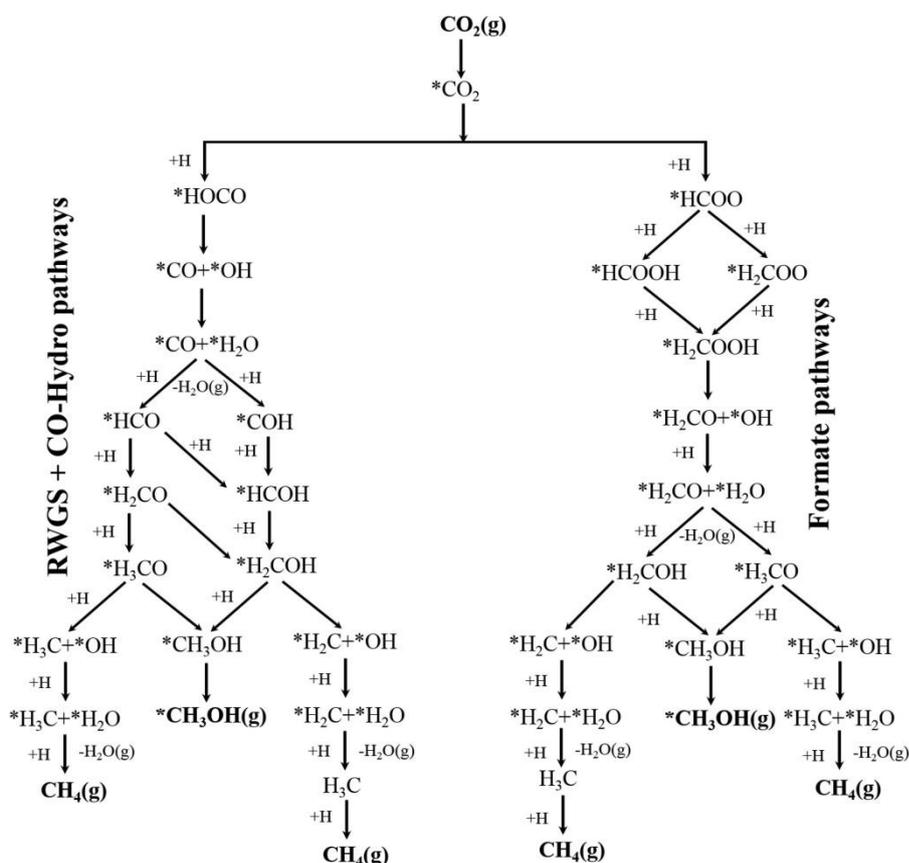


Ilustración 6 Red de reacciones para la conversión de CO_2 a CO , CH_4 y CH_3OH , donde la "*"X" representa las especies X adsorbidas en la superficie del catalizador.

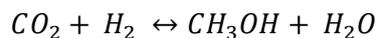
Los mecanismos presentados, son un ejemplo ordenado de los diferentes mecanismos que se llevan a cabo. En diferentes bibliografías se encuentra que la selectividad del catalizador conduce la reacción a diferentes productos, no produciéndose solo una vía. También es importante puntualizar que, aunque no se muestre en la imagen, el CO en presencia de H₂, se hidrogenará y formará CH₄ o seguirá el proceso descrito en presencia de H₂O.

Hay que tener en cuenta que, la disociación de CO₂ a CO es un proceso reversible y posee su equilibrio, a esta reacción se la conoce por sus siglas RWGS (Reverse Water-Gas Shift) y, es necesario, ajustar las condiciones para mantener el equilibrio desplazado hacia la formación del monóxido (19).



Ecuación 1 RWGS

Esta reacción se ve promovida de forma que a mayor temperatura el equilibrio se desplaza hacia el CO, claramente, hay limitaciones de equipo en este caso, ya que el catalizador y el propio reactor tiene unos regímenes térmicos de trabajo. Además de ello, debido a la variedad de reacciones y de caminos que se pueden encontrar, la temperatura desplazará los equilibrios propios y dará mayor selectividad hacia los diversos productos. Por ejemplo, encontramos que la reacción global para la formación de etanol es una reacción exotérmica (Ecuación 2) y la reacción de formación de CO endotérmica (Ecuación 3). Una manera de asegurar la formación de metano, sería enriqueciendo de hidrógeno la atmósfera reactiva y aumentando la temperatura, promocionando de esta manera, la formación de monóxido de carbono antes que el etanol.



$$\Delta H_{298 K} = -49.58 \frac{Kj}{Kmol}; \Delta G_{298 K} = 3.79 \frac{Kj}{Kmol}$$

Ecuación 2 Reacción de Formación de metanol a partir de dióxido de carbono



$$\Delta H_{298 K} = 41.19 \frac{Kj}{Kmol}; \Delta G_{298 K} = 28.62 \frac{Kj}{Kmol}$$

Ecuación 3 Reacción de formación de monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono

En sí mismo, la reacción es lenta y con conversiones bajas, ejemplo de ello, se encuentra en la revisión bibliográfica realizada por In et al. () Donde, para el caso del TiO₂ y configuraciones dopadas, en reactores tipo batch y condiciones gaseosas, los rendimientos más altos son (20):

$221.63 \frac{ppm}{gr\ cat.*h}$ CH₄ (dopado con Cu_xO) AQY (rendimiento cuántico aparente): 0.0177%;

$0.56 \frac{\mu mol}{gr\ cat.*h}$ CO y $0.94 \frac{\mu mol}{gr\ cat.*h}$ CH₄ (microesferas de TiO₂) AQY: 0.54%;

$$81 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr cat.}\cdot\text{h}} \text{ CO y } 244 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr cat.}\cdot\text{h}} \text{ CH}_4 \text{ (Nanopartículas de In/TiO}_2\text{) AQY: 45.91\%;}$$

$$179.34 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr cat.}\cdot\text{h}} \text{ CO y } 1361 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr cat.}\cdot\text{h}} \text{ CH}_4 \text{ (Láminas nanoestructuradas de Pt-TiO}_2\text{) AQY: 2.41\%.}$$

La utilización de catalizadores se ve necesaria debido a las situaciones que se enfrentan y, aun así, no siempre se consiguen mejorar lo suficiente los rendimientos de este proceso. En este caso, los fotocatalizadores, son una oportunidad en la cual, se mejora el sistema y, al mismo tiempo, al no depender de una variable que forzosamente requiera de intervención humana, se reducen los posibles efectos adversos que equipos extras podrían causar como, por ejemplo, una caldera o un generador eléctrico.

Los fotocatalizadores, concretamente los semiconductores, funcionan a través de dos mecanismos: el proceso de formación de huecos de pares electrónicos (Ilustración 7) y la resonancia de plasmones de superficie. Al incidir sobre la superficie del semiconductor los fotones en frecuencias en UV, principalmente, y en aquellas en rango de absorción del semiconductor, los electrones en capa de valencia superan el gap energético y pasan a capa de conducción, quedando diferenciadas dos regiones, una cargada de electrones y la otra de cationes. Estas cargas, se desplazarán a la superficie del semiconductor, donde también se producirá el contacto entre especies reaccionantes. Una vez en capa de conducción, y debido a la incidencia de la luz, se produce el segundo efecto antes nombrado. Consiste en que los electrones de la capa de conducción entran en un estado de resonancia, formando una capa electrónica de intercambio en la superficie de dicho material y aumentando la diferencia de potencial entre los electrones y cationes. El segundo efecto interesa que se dé debido a que aumentará la actividad del catalizador significativamente. En alguna bibliografía, se indica que este efecto se produce con mayor facilidad si en el catalizador es dopado con metales (11)(21)(22).

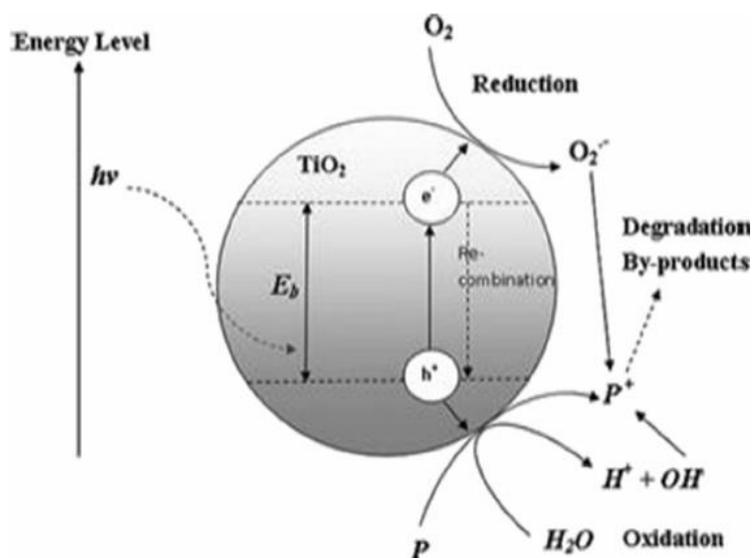


Ilustración 7 Mecanismo de formación del hueco de par electrónico en el TiO2

Actualmente, no hay una industria asociada a estos procesos ya que, a pesar de que puedan tener un gran futuro, no es una tecnología que fácilmente obtenga resultados y los rendimientos que actualmente se tienen no son lo suficientemente buenos como para realizar instalaciones de producción. Todo ello, lleva a que no hay un proceso estandarizando pero hay gran cantidad de experimentos y métodos ideados que buscan alcanzar este objetivo. En este caso, los esfuerzos se han centrado en llevar a cabo mejoras muy concretas que puedan ser aplicadas independientemente del tipo de dispositivo experimental y centrándose en la actividad del fotocatalizador, pudiendo algunas de ellas aplicarse también a los reactivos.

Propuestas de mejora

Dentro del amplio campo de la ciencia, se podrían encontrar infinidad de métodos para la resolución de un mismo problema, la situación que se ha abarcado es principalmente la actividad del catalizador, la reactividad del CO_2 y como mejorar ambas. Teniendo esta situación en mente, se han puesto en estudio tres posibles mejoras que se han considerado prometedoras y que, de poder experimentar con ellas y obtener resultados, podría haber un avance importante o, en cualquier caso, descartar un abanico de posibilidades limpiando el camino hacia el perfeccionamiento de la técnica. Las mejoras en cuestión son las siguientes:

1. Mejora de la iluminación interna mediante la reconfiguración de la estructura interna del soporte del catalizador y el uso de fibra óptica y un dispositivo de recolección de luz para disponer de luz natural desde el rango del IR hasta UV en las zonas más profundas del dispositivo.
2. Implementación de un dispositivo de descarga VHF para la disociación del CO_2 por medio de plasma no térmico.
3. Utilización de anillos de Helmholtz para someter a un campo magnético variable de alta frecuencia, utilizando a ser posible la frecuencia de UV para hacer resonar los electrones del TiO_2 de la forma más efectiva y homogénea posible.

La primera propuesta, es la más sencilla en términos de simplicidad de concepto, aunque no tanto en términos de diseño y fabricación. Esta propuesta, también es compatible, de forma individual con las otras dos, aunque no están exentas de posibles problemas de compatibilidad o de eficacia real sobre el sistema. Aun así, la mejor manera de comprobarlo es sometiendo estas ideas a un proceso experimental que demuestre si tienen viabilidad o no.

Materiales y procesos de fabricación

Centrándose en el dispositivo experimental y en la mejora de iluminación, principalmente, se pueden fabricar con una impresora 3D tanto el colector solar y su estructura soporte como el soporte del catalizador o el propio catalizador. En el caso del soporte de catalizador se puede utilizar sílice o alúmina y soportar posteriormente alguna otra fase activa catalíticamente, o Titania en el caso de fabricar el propio catalizador. Por otro lado,

el colector solo requiere que el material utilizado tenga cierta resistencia térmica y a la exposición de las posibles inclemencias ambientales, lo que permite flexibilidad a la hora de elegir materiales que se ajusten a las capacidades del equipo que lo fabrique. De manera añadida, este dispositivo, similar a una antena parabólica, debe ser recubierto, tanto la parabólica primaria como la secundaria, con un revestimiento para reflejar la luz y concentrarla sobre la fibra óptica.

Por otro lado, el reactor es un dispositivo principalmente de cristal de cuarzo. Para la realización de las mejoras, se debe diseñar y fabricar tapas a los extremos para realizar un correcto sello del sistema y permitir la entrada de la fibra óptica en el mismo el material necesario es el mismo que posee actualmente el dispositivo experimental, por lo que, podría intentar realizarse únicamente una readaptación del mismo.

La fibra óptica y los complementos necesarios, deben ser de cierta calidad, ya que, no todas las fibras, son capaces de conducir adecuadamente y sin excesiva atenuación de las frecuencias de UV. Además de eso, el aislamiento de la misma debe ser también el adecuado, un aislamiento de protección UV es necesario, ya que, de la misma manera que evita la interferencia externa, evitara que parcialmente se pierda parte de los fotones en estas frecuencias.

Para los otros dos dispositivos, la dificultad se encuentra en los sistemas eléctricos necesarios para los dispositivos. El equipo de descarga VHF y el modulador de frecuencia para obtener una corriente eléctrica alterna ya que, la fluctuación en la polaridad del campo magnético, depende de la frecuencia de la corriente eléctrica y es quien provocará que los electrones entren en resonancia.

Por último, para cualquiera de las tres mejoras propuestas, se puede disponer de fuentes renovables de energía para la alimentación de todos y cada uno de los dispositivos que así lo requiriesen, ya sea con placas fotovoltaicas o con aerogeneradores, todos ellos de pequeño tamaño.

Mejora de la iluminación interna

Descripción

La primera mejora a tratar, consiste en una modificación de la estructura interna del soporte del catalizador y la introducción de hilos de fibra óptica que recorren el interior del dispositivo permitiendo una mejor iluminación interior del mismo. A grandes rasgos, es un rediseño del dispositivo experimental preexistente, lo que evitaría modificaciones importantes en el proceso de fabricación del mismo y optimiza, de la forma más básica, el experimento.

Photocatalyst	Ethylene production rate over glass plate ($\mu\text{mol/g h}$) ^a	Ethylene production rate over optical fiber ($\mu\text{mol/g h}$) ^a
TiO ₂ -P25	0.00	0.00
Cu(1 wt%)/TiO ₂	0.01	0.24
Fe(1 wt%)/TiO ₂	0.02	0.08
Cu(1 wt%)-Fe(1 wt%)/TiO ₂	0.04	0.35
Cu(0.5 wt%)-Fe(0.5 wt%)/TiO ₂	0.05	0.58
Cu(0.25 wt%)-Fe(0.25 wt%)/TiO ₂	0.03	0.53

Tabla 1 Tasas de producción de etileno con diversos fotocatalizadores y promotores bajo UVC

En la Tabla 1 se muestra la comparativa entre un reactor fotocatalítico sin y con la incorporación de fibras ópticas en su estructura interna y con el TiO₂ como material catalítico base. En este caso concreto, es la conversión a etileno del dióxido de carbono mostrando mejoras muy notables en la mayoría de los casos. Estos resultados abren la posibilidad de experimentar con diferentes modelos y comprobar las diferentes mejoras en la eficiencia que se pueden llegar a obtener y, por otro lado, demuestran que es viable la incorporación de estos materiales y técnicas de iluminación interna (28).

Este rediseño consiste en una estructura de tipo panel hexagonal en disposición transversal y con un patrón perforado longitudinal para el paso de luz y del fluido. La disposición se decide de esta manera debido al tamaño de las fibras comerciales y para optimizar, en la medida de lo posible, la iluminación del dispositivo. El interior de panel, estaría rodeado por una pieza de catalizador cilíndrica perforada permitiendo cierto paso de luz al interior y aumentando el área de contacto del fluido con el catalizador (Ilustración 8 e Ilustración 9).

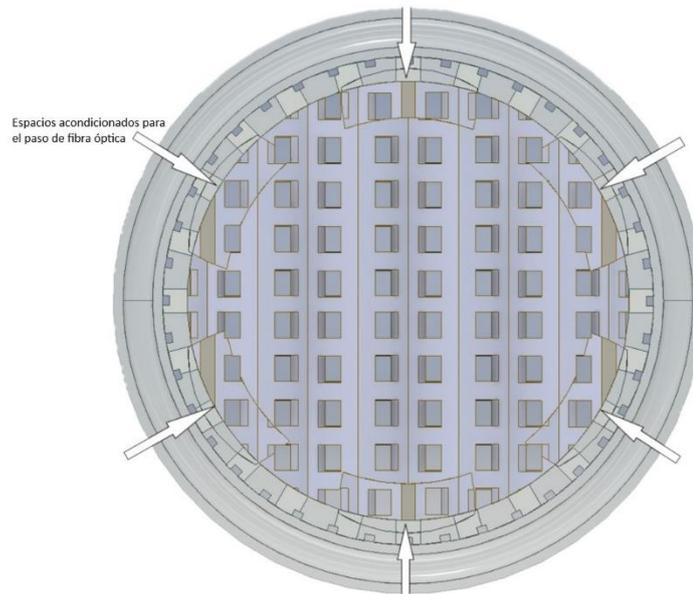


Ilustración 8 Alzado reactor fotocatalítico.

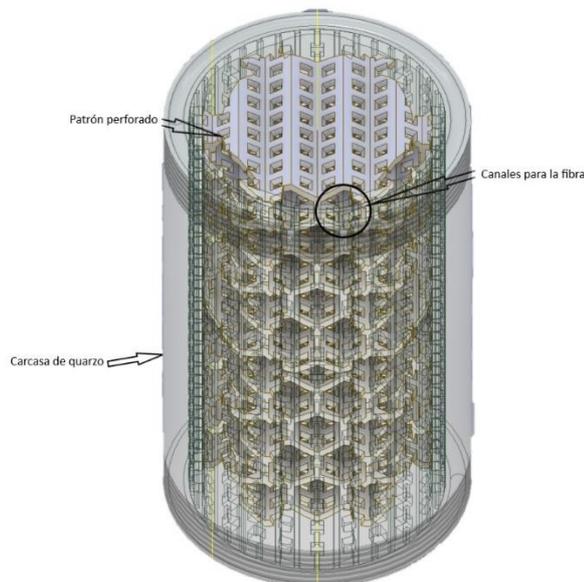


Ilustración 9 Vista isométrica del reactor.

De forma añadida, existen diferentes variedades de este equipo, entre ellos, se encuentra un reactor de relleno catalítico monolítico con grandes cables ópticos dispuestos longitudinalmente en el monolito (Ilustración 10) y que, disponiendo una entrada de luz solar o ultravioleta desde la base del reactor, aprovecha el efecto de refracción y las imperfecciones del material para ir transmitiendo en toda la longitud interna del equipo. Esta mejora dio buenos resultados por lo que es de esperar que esos buenos resultados también puedan ser visibles en el caso de la disposición planteada en este trabajo (23).

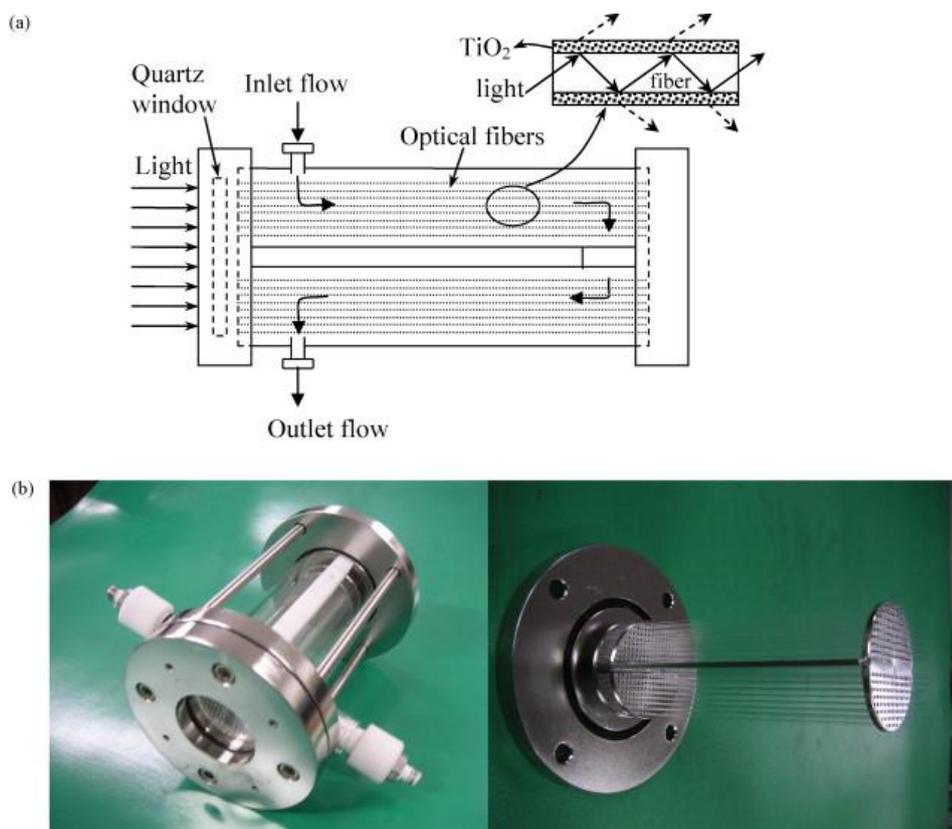


Ilustración 10 Diagrama (a) e imágenes (b) del fotoreactor con fibras ópticas recubiertas de catalizador.

Principios

Está pensado para aprovechar las propiedades de propagación de la luz y la capacidad de la fibra óptica de transportar fotones en el rango infrarrojo-ultravioleta, siendo esta última la de mayor interés y un porcentaje muy bajo de la radiación incidente en el sistema. Por ello, el fotocatalizador está dopado con elementos de las tierras raras, en concreto el Yterbio y el Erblio son los más utilizados, pero la propiedad deseada se aprecia en los Lantánidos. Son utilizados por poseer la propiedad de conversión ascendente, permitiendo que parte de la luz visible sea transformada, en un proceso de absorción-emisión, en fotones de frecuencia UV (16). La importancia de esta propiedad se encuentra en que la composición de la luz que alcanza la superficie terrestre se mueve en torno al 3% de UV, 44% de luz visible y 53% de infrarroja, siendo las diferentes capas atmosféricas quienes retienen gran cantidad de la radiación UV representando la que llega a nosotros como individuos alrededor de una cuarta parte de la total que incide en la tierra.

Por otro lado, la luz, cumpliendo con los principios de propagación de onda, partiendo de un foco, se propagará hacia todas las direcciones posibles y, cuando encuentra un paso, se comportará de igual manera, volviendo a propagarse hacia todas las direcciones (Principio de Huygens). Por lo que si la estructura interna beneficia esta propiedad y con la aplicación de un entramado de fibra óptica que distribuye luz solar por el interior del reactor, se podría esperar

una mejora significativa en la activación del catalizador y por tanto la mejora del rendimiento de la misma, reduciendo los tiempos de operación.

El conjunto de la mejora de iluminación y el doping con lantánidos debe ir de la mano, si solo se ilumina con la luz transmisible con la fibra óptica la mejora no sería tan significativa como lo sería si se puede convertir una franja de la luz visible en frecuencias dentro del UV, circunstancia requerida debido a la naturaleza misma del fotocatalizador.

Dispositivo experimental

El equipo en cuestión, está conformado por un colector solar, el reactor y un reflector semicilíndrico alrededor del mismo. El primer dispositivo consiste en una antena parabólica ligeramente rediseñada, sustituyendo la parabólica secundaria, que debería ser descrita por una ecuación hiperbólica, por una parabólica (el diseño hiperbólico corrige ciertas aberraciones ópticas, en este caso, no son un impedimento) y justo debajo, la pantalla principal, dispone de un agujero con un diámetro adecuado para no interrumpir el paso de la luz al cable. Para el diseño de este equipo, se considerará que se quiere lograr el equivalente a una lámpara de xenón de 300 W, como la utilizada en algunos experimentos, para iluminar el interior del reactor. Este cálculo de potencia se hará estudiando la radiación media aproximada para la ubicación de la Facultad de Química de la Universidad de La Laguna (Ilustración 11) y definirá el radio necesario para la parabólica principal (20)(23)(25).

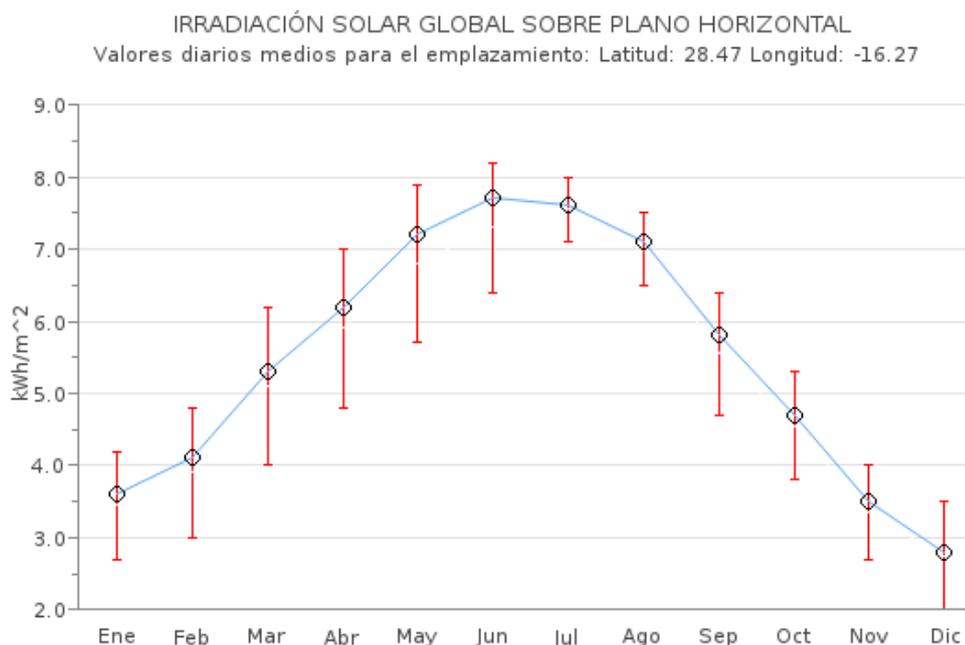


Ilustración 11 Gráfica irradiación media mensual en la Facultad de Química de la Universidad de La Laguna.

Además de la irradiación, hay que tener en cuenta las horas de luz diarias, no se tendrá tanto en cuenta la distribución diaria de la misma sino valores promedio de la cantidad de horas de luz, considerando el funcionamiento del equipo será desde el alba hasta el crepúsculo.

Las dimensiones del dispositivo, serían las siguientes:

- Diámetro de parabólica principal 0.751 metros
- Diámetro de parabólica secundaria 0.0550 metros
- Ec. Paraboloide primario: $x^2 * y^2 = 1.15 * z$
- Ec. Paraboloide secundario: $x^2 * y^2 = 0.0613 * z$
- Distancia entre foco real y virtual 0.388 metros
- Distancia entre la parabólica primaria y el foco virtual 0.288 metros
- Distancia entre espejo secundario y foco virtual 0.015 metros
- Diámetro de paso en la base de la parabólica 0.007 metros

En la base, con un soporte, se dispone un extremo del cable de fibra óptica multihilo que recoge el haz concentrado de luz solar y la transmite hasta el interior del reactor, cuya disposición en panel (Ilustración 8)(Ilustración 9), permitirá la distribución de las diferentes fibras al interior del mismo. En el exterior del dispositivo, se dispone un reflector para iluminar la superficie del catalizador que se encontraría en la sombra, este debería tener, como mínimo, una superficie igual a la que no se encuentra en exposición directa.

El concentrador solar deberá contar con un soporte motorizado que le permita rotar a medida que avanza el día y siempre enfrenar el sol, de la misma manera que sería recomendable para el reflector dispuesto alrededor del reactor.

El reactor está constituido por dos partes principales, la carcasa y el relleno. La carcasa (Ilustración 12) consiste en un cuerpo cilíndrico de cristal de cuarzo con dos tapas de acero inoxidable austenítico (no ferromagnético) con un sello tórico y perforaciones para el paso de los cables de fibra óptica. Estos últimos deben ser dispuestos con prensaestopas (Ilustración 13) para evitar fugas de gas.

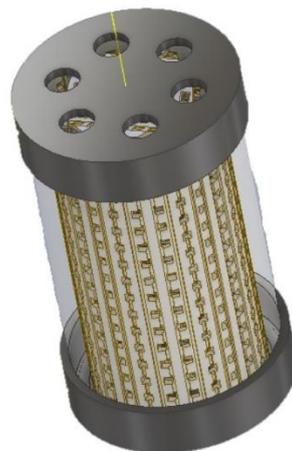


Ilustración 12 Reactor completo

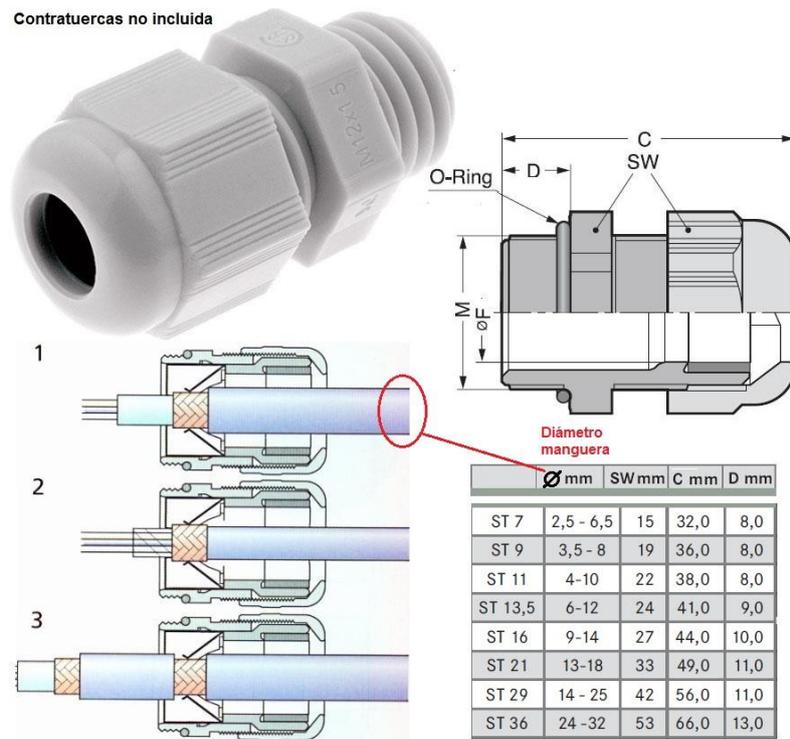


Ilustración 13 Prensaestopa para cables

Por otro lado, añadir que la superficie expuesta al sol del catalizador, además del patrón perforado, dispone de un estriado para permitir que se produzca un flujo de gas por estas y permitir la reacción sobre estas capas expuestas.

Con un diseño más complejo y logrado, si se tuviera acceso a métodos de fabricación rentables, podrían rehacerse los diseños disminuyendo en espacio interno, aumentando el número de fibras o, incluso, utilizando la fibra como parte de la estructura soporte del catalizador haciendo que las posibles pérdidas de la fibra y el espacio que ocupan disminuya considerablemente.

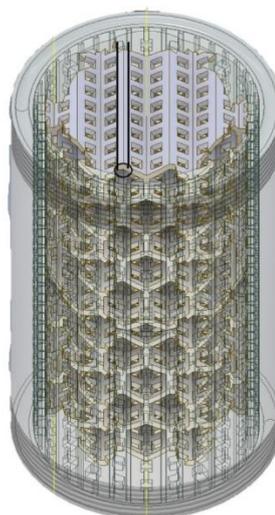


Ilustración 14 Reactor sin tapas

Estudio de posibles mejoras para el proceso fotocatalítico de reducción de Dióxido de carbono con semiconductores como catalizadores. Isidro Carrascosa Gómez

Tomando como referencia el diseño interior realizado (anexo) y la Ilustración 14 para ilustrar, los vértices de la estructura, delimitados, como referencia, con marcador negro en la imagen, podrían ser remodelados para estructuralmente estar soportados por fibra ópticas con salida a la superficie del reactor. También se podría realizar un modelo híbrido entre el diseñado para este proyecto y el modelo ya existente nombrado anteriormente en el subapartado de la descripción (Ilustración 10).

Todos los cálculos realizados y los planos del dispositivo se encuentran al final del documento, en la sección correspondiente a “Cálculos y anexo”.

Aplicación de VHF para la formación de plasma no-térmico

Descripción

La hidrogenación del dióxido de carbono, presenta algunos problemas, además de los mencionados, el RWGS, la relativamente baja formación de pares de hueco electrónicos y el carácter hidrófilo del dióxido de titanio al incidir luz UV sobre él, son problemas que constituyen parte de la baja conversión. En este apartado, se presenta la mejora del plasma no térmico el cual, puede solucionar parcialmente estos problemas (27).

El concepto, consiste en un dispositivo de generación de plasma no-térmico (Ilustración 15) con un campo eléctrico producido por una corriente alterna en Frecuencia de radio. El resultado que se obtiene con este procedimiento es la obtención de CO y O₂ por disociación del CO₂ lo que, a grandes rasgos, mejoraría las condiciones de operación.

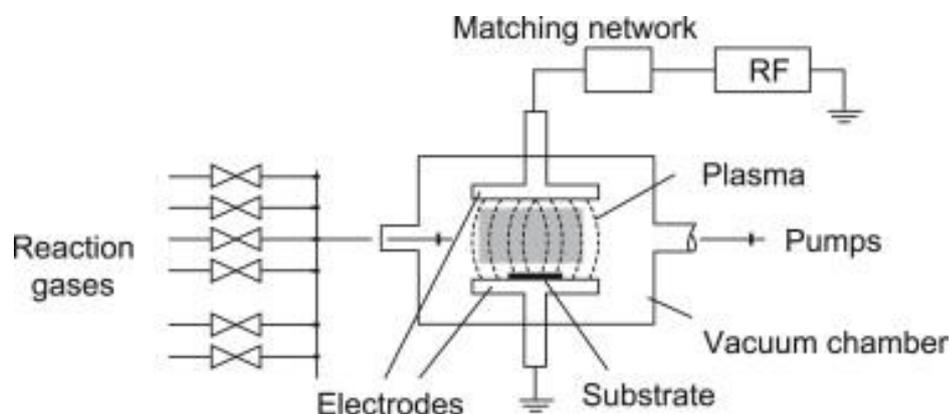


Ilustración 15 Dispositivo de descarga VHF-RF

En la Ilustración 15 se muestra el esquema de un dispositivo de descarga VHF-RF, este equipo consiste en dos superficies conductoras una con recubrimiento dieléctrico, estos están conectados a un equipo que genera una corriente eléctrica alterna, esto genera un campo eléctrico variable que induce la disociación del CO₂.

Este dispositivo, ha obtenido rendimientos de conversión de hasta un 90% del CO₂, pero se debe buscar un equilibrio, para obtener este valor, la eficiencia energética es baja y requiere que las descargas sean de mayor energía, en torno a 1000 eV/mol. Por otro lado, utilizar H₂ no es barato, pero la utilización de H₂O supone enfrentar el problema del RWGS y las características hidrofílicas del TiO₂ (27)(28).

Teniendo esto en cuenta y que la progresión indica que a mayores caudales la eficiencia aumenta con mayor rapidez en función de la energía suministrada (Ilustración 16), sería interesante una conversión parcial a CO previa a su entrada al fotoreactor y alimentarlo con una mezcla H₂/H₂O consiguiendo, de esta manera, minimizar parte de los tres problemas antes nombrados. Esto se debe a que el mecanismo de hidrogenación del CO funciona mejor que el del CO₂ con una menor densidad de pares, en segundo lugar, al disminuir la cantidad de H₂O que entra en juego menos superficie de catalizador se verá interrumpida por la acción de

estas moléculas. Por último, una menor presencia de moléculas de vapor o gaseosas de agua, hará las veces de reactivo limitante en la reacción RWGS minimizando la cantidad de dióxido de carbono que no podrá realizar conversión a metano u otros productos complejos.

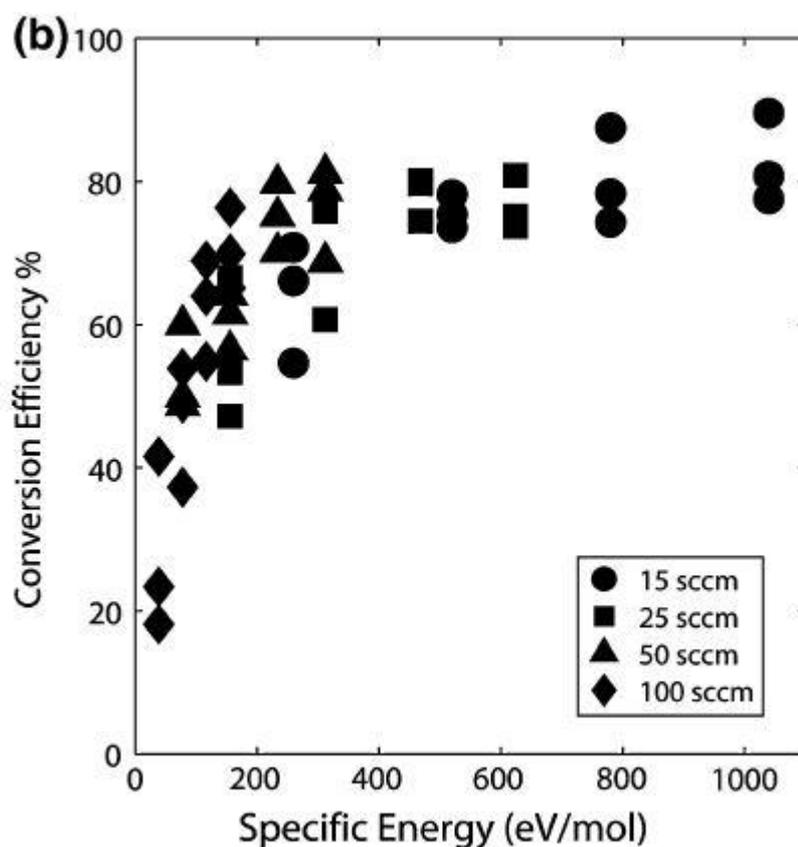


Ilustración 16 Eficiencia de conversión frente a entrada de energía específica.

Principios

Esta mejora se centra en la limitación de las dificultades originadas en la interacción entre los reactivos y el catalizador y, también, en encontrar una forma de minimizar tiempos de operación y maximizar el rendimiento.

Para la segunda aplicación, el principio que sigue es forzar el libre movimiento de electrones, lo que genera masas ionizadas (plasma). Es este proceso que se obtiene al someter un gas (normalmente mezclas con argón o xenón), encerrado entre un dieléctrico y una superficie conductora (Ilustración 15), a un campo eléctrico variable, lo que fuerza el movimiento de los electrones de estos gases mediante descargas sucesivas provocando la ruptura, en este caso, del enlace de CO_2 . Este proceso no provoca alteraciones térmicas más allá de pequeñas puntas térmicas en los extremos de los filamentos durante la formación del plasma lo que permite su utilización en conjunto con el proceso de fotocatalisis. De forma añadida, indicar que aunque la selectividad es baja, si se añade H_2 a la corriente de entrada al dispositivo de descarga, se obtendrán Hidrocarburos ligeros como el metano, etano, metanol, etc. (28)(29)

Existen experimentaciones similares que utilizan frecuencias microondas para la realización del plasma o para excitar los reactivos, esa posibilidad, también podría ser explorada si así lo requiriesen las circunstancias.

Teoría del dispositivo experimental

En este apartado, se hará un desarrollo conceptual de cómo debería ser el equipo con el que se realizaría el experimento. Para empezar, se utilizaría el mismo reactor de partida que en la primera mejora que se pretende implementar y, teniendo esta base, el dispositivo de descarga de radio frecuencia no requiere de una modificación significativa más allá de modificar la alimentación de CO_2 lo que cambiaría el concepto de reactor tipo Batch a semi-continuo o, más bien, con un régimen de transición durante la carga, ya sea porque se carga primero el H_2 o H_2O y después el CO_2 , siendo sometido este a al proceso de división que conlleva la formación del plasma, o el paso de toda la mezcla de gases por el dispositivo. En cualquiera de los dos casos, al entrar en contacto con el catalizador dentro del reactor, irían reaccionando de la misma manera que ocurriría en los casos anteriores, pero, en este caso, al estar el dióxido de carbono disociado en monóxido de carbono y oxígeno, la reacción debería ser más rápida y tener mayor conversión final, sin tener en cuenta que incluso sin una conversión demasiado alta el gas resultante de la reacción sería utilizable ya que el CO sigue pudiendo utilizarse para obtener energía.

Para alimentar de electricidad estos dos equipos, se puede disponer de una pequeña placa fotovoltaica para alimentarlos. Para el caso concreto del segundo dispositivo, será necesario un transformador para aumentar la tensión y un variador de frecuencia. Para el dimensionamiento adecuado habría que tener en cuenta tanto la potencia necesaria para producir el plasma como la que se utilizará con los emisores de VHF.

Por último, la mejora puede ser aplicada simultáneamente junto a la mejora de iluminación interna. Gracias a esto, si los resultados de los experimentos previos son satisfactorios y las mejoras son notables utilizando en conjuntos los distintos métodos de mejora, se podría pasar a una fase de dimensionamiento de planta piloto donde la alimentación con el equipo de descarga de radio frecuencia no tendría demasiada complejidad su escalado.

Aplicación de campo magnético variable de alta frecuencia

Descripción

La última de las propuestas que se tratan es la implementación de anillos helmholtz, para la aplicación de un campo magnético sobre el interior del equipo (Ilustración 17). Esta mejora o método aplicado a la catálisis o fotocatálisis no es muy común, por lo que no hay una gran certeza de su eficacia para la reacción que se trabaja. Aun así, una de las aplicaciones más reciente es a nivel laboratorio para la producción de urea verde, los resultados (Tabla 2) mostraban que, a las frecuencias de 50 Hz, 0.5MHz y 5GHz en la oscilación del campo se producían picos de 7654 ppm, 11243 ppm y 9777 ppm respectivamente de urea con una alimentación de 0.2 L/mín. de CO₂ siendo el mínimo valor de 1906 ppm a 5KHz. El porqué de estos resultados, será detallado en el siguiente apartado (30).

CO ₂ flow rate (L/min)	Catalyst	Urea yield (ppm) at different magnetic field frequencies (Hz):								
		5×10 ¹	5×10 ²	5×10 ³	5×10 ⁴	5×10 ⁵	5×10 ⁶	5×10 ⁷	5×10 ⁸	5×10 ⁹
0.1	CuO	0	44	197	266	290	23	75	169	565
	α-Fe ₂ O ₃	0	243	362	974	1670	862	538	435	893
0.2	CuO	362	243	301	974	1590	862	538	435	813
	α-Fe ₂ O ₃	7654	3850	1906	6385	11243	5542	4195	4773	9777

Tabla 2 Efecto como catalizadores del α-Fe₂O₃ y CuO en la producción de urea con campos magnéticos de diferentes frecuencias.

En los procesos donde se aplican campos magnéticos, es importante tener en cuenta cuatro factores:

- Densidad de electrones, cuanta mayor sea la cantidad de los que se pueda disponer, las interacciones serán mayores.
- Frecuencia del campo.
- Potencia y densidad del campo magnético.

Este dispositivo es compatible con la mejora de iluminación interna pues no alterará la fibra óptica, como mucho interactuará con la trayectoria que describa la luz. Por el contrario, si se intentase aplicar con las mejoras de VHF, este campo interactuaría con los dispositivos que se utilizan para la generación de plasma no-térmico, los cuales no solo tienen compuestos metálicos que se puedan ver afectados sino que podría impedir la formación del plasma o provocar interacciones inesperadas.

A título personal, el mecanismo que utiliza es el más prometedor, ya que actúa de forma más homogénea sobre todas las moléculas y se puede ajustar para que resuene cualquiera de los compuestos puestos en juego dentro del reactor, desde el catalizador y su necesidad de actividad electrónica superficial, hasta la disociación del CO₂ lo que aceleraría todo el proceso de conversión.

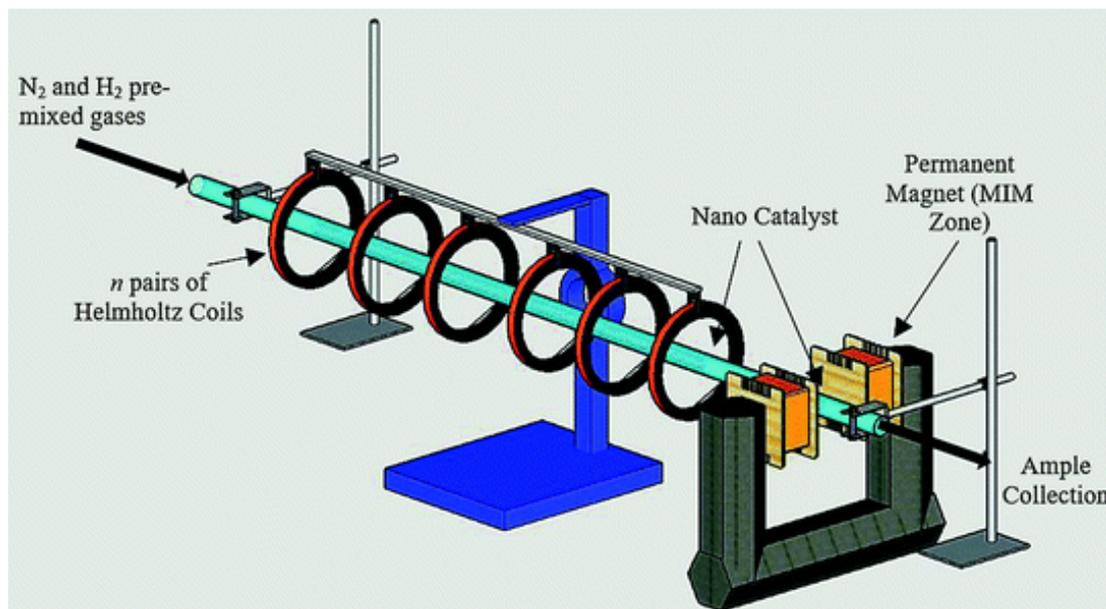


Ilustración 17 Reactor con anillos helmholtz

El dispositivo que se presenta en la Ilustración 17 sería muy similar al resultado final que se pretende con la descripción que se da del propuesto. En el caso de este trabajo, el reactor no es de tipo flujo pistón.

Principios

Este trabajo se ha centrado en diferentes formas de interactuar con los electrones de la capa de valencia y conducción del dióxido de titanio y con los enlaces del dióxido de carbono y, este método, no difiere de esa visión.

Retomando lo dicho en el apartado anterior, la aplicación del campo magnético se centra en dos funcionamientos a destacar, la inducción en metales para la formación de zonas calientes en el catalizador y el mecanismo del par radical. Este mecanismo tiene descripciones con bastante tiempo de existencia, algunas de estas observaciones son de los 40s aunque formalmente se define este efecto a finales de los 60s. Este consiste en que, a ciertas frecuencias, un campo magnético es capaz de alterar los espines y provocar saltos electrónicos de la capa de valencia a la de conducción. Esto se produce debido a que altera los spines de los electrones, desapareándolos y alterándolos, en este caso, a estado de triplete (30)(31).

Más allá de este punto, la exposición a un campo magnético capaz de polarizar los enlaces y desplazar electrones hace que, entre la resonancia con este campo y las interferencias entre las frecuencias naturales de las moléculas, que provocan la ruptura de los enlaces, producirá cualquiera de los efectos deseados expuestos con anterioridad, no solo de manera más homogénea y efectiva (teóricamente), sino que los impedimentos físicos para su interacción, en cualquier punto del equipo, con las moléculas es mínimo y puede ser corregido aumentando la potencia suministrada al equipo, sin necesidad de un desarrollo de mejoras complejas o alteraciones costosas en el equipo.

Por último, de manera simple se puede polarizar los enlaces de los reactivos y eso ya debería facilitar la reacción, si a ello, se añade el efecto del triplete y una frecuencia de oscilación que produzca la ruptura de los enlaces de CO₂ la reacción se vería en gran medida promocionada, aumentando su velocidad y, muy posiblemente, el grado de conversión.

Teoría del dispositivo experimental

Tomando el reactor Batch básico, en primera instancia, para observar la mejora de rendimiento que produce en sí mismo la aplicación de campo magnético variable, se dispondría la construcción de dos bobinas que se conectan en serie y se colocarán respectivamente a la altura de los extremos del catalizador, forzando la linealidad de las líneas de campo dentro de los límites del dispositivo.

Para la construcción o la compra de bobinas se tienen que tener en cuenta dos cosas principales, el número de vueltas del conductor y las especificaciones del material. En el primer caso, a mayor cantidad de vueltas, mayor módulo de campo se obtendrá, aunque las pérdidas debidas a la resistencia del material aumentarán, un problema menor para este experimento. Por otro lado, el conductor debe ser resistente al paso de corriente, la alta intensidad puede provocar una degradación rápida del material si no está preparado para ello y, como se ha nombrado antes, las pérdidas energéticas por el cableado se traduce en un incremento de la temperatura, todos estos comportamientos quedan definido dentro de las leyes de ohm y potencia eléctrica, donde la resistencia teórica depende del voltaje (V) y la intensidad (I) y la temperatura dependerá de esta misma (T), comparándola con la resistencia a 20°C (R_{ref} , T_{ref}), y la resistencia térmica natural del material (coeficiente de resistencia térmica, α) (32)(33).

$$R = R_{ref} [1 + \alpha * (T - T_{ref})]$$

R= Resistencia del conductor a una determinada temperatura.

R_{ref} = Resistencia del conductor a temperatura de referencia.

α = Coeficiente de resistencia térmica de un material conductor.

T= Temperatura del material.

T_{ref} = Temperatura de resistencia.

Ecuación 4 Resistencia de un conductor en función de la temperatura.

$$B = \frac{\mu * I * N}{L}$$

B= Densidad de flujo magnético.

μ = Permeabilidad magnética.

I= Intensidad de corriente eléctrica.

N= Número de vueltas en el embobinado.

L= Longitud total del dispositivo.

Ecuación 5 Densidad de flujo magnético para un solenoide y equipos similares.

Se requiere que la instalación no esté conectada a una fuente energética no verde, por ello, para alimentar el equipo, se puede disponer la compra o construcción de un molinillo eléctrico, con su instalación eléctrica correspondiente para corregir cualquier pico o caída de tensión, o una placa fotovoltaica. Estos son algunos ejemplos posibles, como también se podría instalar un pequeño generador que utilice parte del producto obtenido para la producción de la cantidad necesaria de electricidad y sirva como auxiliar en caso de un fallo de los equipos principales.

Para finalizar la instalación de los anillos Helmholtz, la corriente obtenida debe pasar por un variador de frecuencia, el cual cambiará la oscilación de la entrada a la que se desee. Estos equipos tienen sus limitaciones y, cuanto mayor sea la frecuencia de salida, el equipo que se requiera va a tener un coste mayor lo que, dependiendo del presupuesto y tratando de minimizar costes, podría llegar a ser algo caro.

La puesta a prueba del equipo construido se lleva a cabo de la misma manera que en las anteriores mejoras, ya que no modifica el procedimiento experimental. Una vez llevada a cabo la experimentación, si la mejora es positiva, se propondría la implementación de la mejora de iluminación de forma paralela a esta y se volvería a someter a experiencia para comprobar el grado de mejora y si compensa el coste.

Por último, si se llegase al punto de poder aplicarse a producción industrial, el trabajo de escalado, por parte de la mejora no es complejo. Los variadores de frecuencia para instalaciones con alto voltaje son relativamente accesibles y manejables, dependiendo de la ubicación de la industria los recursos energéticos podrían ganar en variedad, como el uso de geotérmica, hidráulica o mareomotriz. Por último, los anillos, su coste y dimensionamiento se basa principalmente en el material, el número de anillos necesarios, como soportarlo sobre el reactor (son dispositivos metálicos) y la seguridad de la instalación ya que se trata de un campo magnético variable de alta frecuencia.

Conclusiones

Tanto los objetivos de este trabajo como la filosofía que lo acompaña, han sido cumplimentados adecuadamente. Originalmente, se había dispuesto como una operativa experimental y, teniendo eso en cuenta, se ha desarrollado un trabajo adecuado a ello. Todas las propuestas han quedado en un punto en el cual se puedan someter a experimentación sin mucha mayor dificultad que construir los dispositivos y hacer los cálculos de circuitos necesarios. A pesar de ello, es posible realizar un análisis mucho más profundo y complejo de todas estas mejoras

Las propuestas, son el fruto de una apuesta por el ingenio y la búsqueda de la viabilidad del campo de la fotocatalisis y su aplicación para la reducción de emisiones de gases contaminantes a nivel industrial. Se han planteado de forma que en un futuro puedan desarrollarse y someterse a experimentación, incluso, que puedan ser viables económicamente y su dimensionamiento no sea un problema.

A nivel más personal, merecería la pena tener en cuenta estas mejoras e investigar y someter a experimentación todas ellas ya que, de ser viables y suponer mejoras significativas, tal vez se pueda investigar también el comportamiento de todas las especies implicadas bajo todas estas circunstancias debido a que, algunos de estos campos, como el campo magnético variable y sus efectos sobre las reacciones y compuestos implicados, no es un campo tan explorado como otros.

All the objectives of this work and the philosophy that accompanies, it have been adequately completed. Originally, it had been arranged as an experimental operation and, keep that in mind, a suitable work has been developed for it. All the proposals have reached a point where they can be subjected to experimentation without much difficulty than building the devices and making the necessary circuit calculations. Despite this, it is possible to carry out a much more in-depth and complex analysis of all these improvements.

The proposals are the result of a commitment to ingenuity and the search for the viability of the field of photocatalysis and its application to reduce emissions of polluting gases at an industrial level. They have been proposed in such a way that in the future they can be developed and subjected to experimentation, even that they can be economically viable and their dimensioning is not a problem.

On a personal level, it would be worth taking these improvements into account and research and undergo experimentation with all of them since, if they are feasible and suppose significant improvements, perhaps the behavior of all the species involved under all these circumstances can also be investigated due to Some of these fields, such as the variable magnetic field and its effects on the reactions and compounds involved, are not as explored as others.

Cálculos y anexo

En primer lugar, hay ciertos parámetros que se preestablecen en función de las necesidades o restricciones del entorno. Por ello, se establece lo siguiente:

- La parabólica principal, ajustada al área deseada, es de 0.751 metros de diámetro.
- Distancia entre la base de la parabólica y el foco virtual, 0.288 metros. Esta distancia se calcula aplicando la relación de foco largo.
- Distancia entre el foco virtual y el real, 0.388 metros.
- Diámetro de parabólica secundaria, 0.055 metros. Este valor es el único que se asigna aleatoriamente, aunque, más concretamente se varía en función de los límites dimensionales que puedan ser requeridos por el entorno o la operación.

(kWh/m ²)	Ene	Feb	Mar	Abr	Mayo	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	luz anual (h)
													2890
Percentil 75	4,2	4,9	6,2	7	7,9	8,2	8	7,5	6,4	5,3	4	4	Media (kWh/m ²)
Valor medio	3,6	4,2	5,3	6,2	7,2	7,7	7,6	7,1	5,8	4,7	3,5	3	5,48
Percentil 25	2,7	3,1	4	4,8	5,7	6,4	7,1	6,5	4,7	3,8	2,7	2	

Tabla 3 Horas medias mensuales de luz y media anual.

Fc	Distancia entre el foco real y virtual.
Fm	Distancia entre la base de la parabólica principal con foco virtual.
Øp	Diámetro de parabólica principal.
Hp	Valor máximo en eje z de la parabólica principal.
Fs	Distancia entre la base del espejo secundario y foco virtual.
Φv	Ángulo formado entre foco virtual y extremo de la parábola principal.
Φr	Ángulo formado entre foco real y extremo de espejo secundario.
Øs	Diámetro de espejo secundario.
Hs	Valor máximo en eje z del espejo secundario.
Øp.l.	Radio mínimo para el paso de luz en la base al cable fibra óptica.

Tabla 4 Leyenda para la nomenclatura en las operaciones de cálculo.

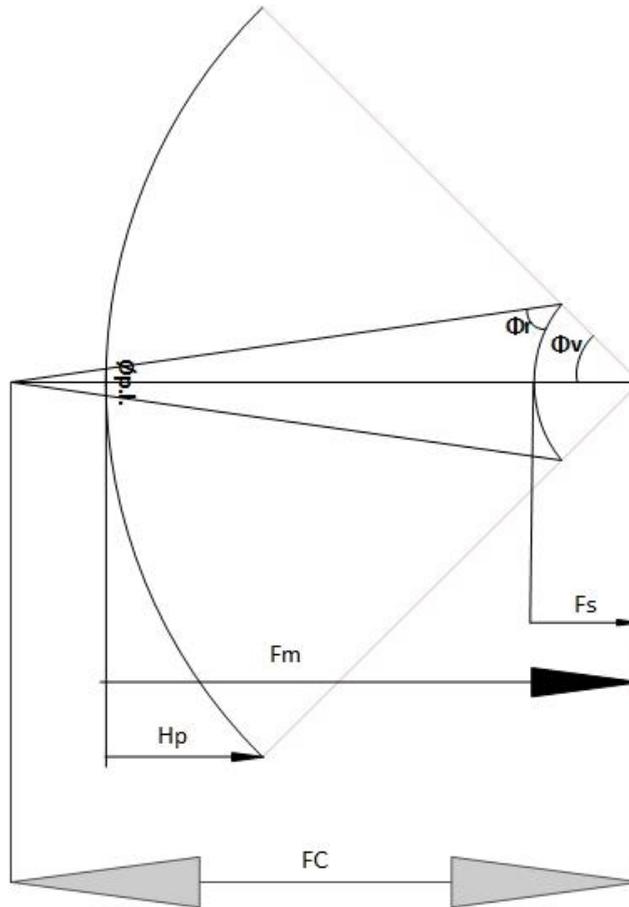


Ilustración 18 Esquema de la geometría de una antena tipo Cassegrain.

$$H_p = \frac{\varnothing p^2}{16 * F_m}$$

También se utiliza para calcular Hs.

$$F_m = \frac{\varnothing p}{4} + 0.1$$

$$\text{Tan} \left(\frac{1}{2} * \Phi_v \right) = \frac{1}{4} * \frac{\varnothing p}{F_m}$$

$$\frac{1}{\text{Tan } \Phi_r} = \frac{2 * F_c}{\varnothing s} - \frac{1}{\text{Tan } \Phi_v}$$

$$L_v = \frac{F_c}{2} * \left(1 - \frac{\sin \left(\frac{1}{2} * (\Phi_v - \Phi_r) \right)}{\sin \left(\frac{1}{2} * (\Phi_v + \Phi_r) \right)} \right)$$

$$\varnothing p.l. = 0.1 * \text{Tan } \Phi_r$$

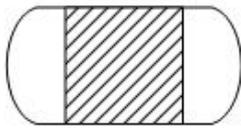
El valor 0.1 es la distancia entre el agujero y el foco real del dispositivo, por lo cual, la expresión resultante es razón trigonométrica de un triángulo rectángulo.

Ecuación 6 Ecuaciones para el cálculo de antenas parabólicas.

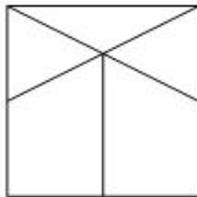
potencia deseada (W)		W/m2 rad.		Área deseada (m2)
300		692,5317186		0,433193155
Radio del área circular necesaria contenida en la curva de nivel de la parábola principal				
0,37538602				
Fc (m)		Ø.P.S. (m)		
0,388		0,055		
Øp (m)				
0,751				
Fm (m)				
0,288				
Hp (m)			Hs(m)	Øp.l. (m)
0,122			0,012	0,007
Φv (rad)	Sexagesimal			
1,431	81,980			
Φr (rad)				
0,072	4,098			
Fs (m)				
0,015				
Ec. Parábola Primaria			Ec. Parábola Secundaria	
$X^2+Y^2=4*Fm*Z$			$X^2+Y^2=4*Fs*Z$	
1,151			0,0613	
1/4*Fm (m)			1/4*Fs (m)	
0,869			16,307	

Tabla 5 Cálculos para la antena parabólica.

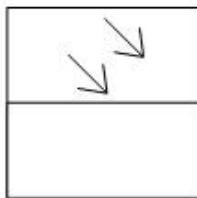
Leyenda



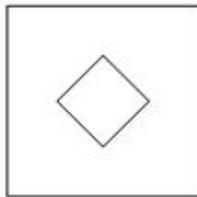
Recipiente de reacción



Grupo eólico incluidos os circuitos de rectificación y estabilización de señal.



Grupo fotovoltaico



Dispositivo de Descarga VHF (Plasma)



Bobina



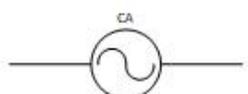
Antena tipo cassegrain



Transformador



Línea de fibra óptica



Corriente alterna

Diagrama de la Mejora por Fibra óptica

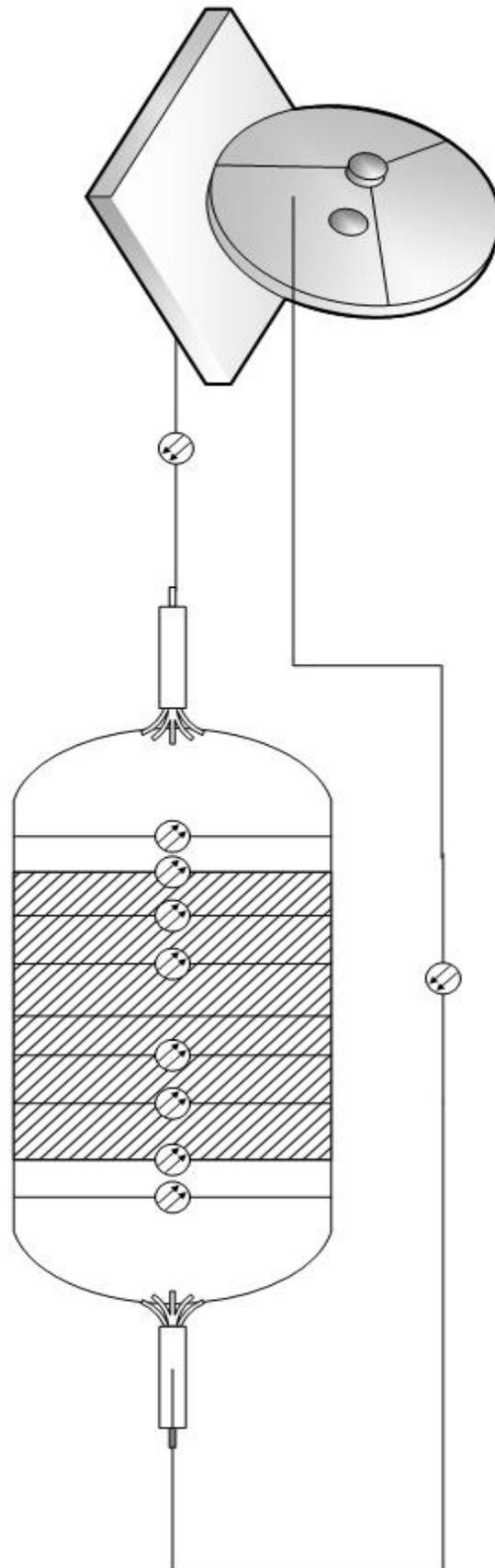


Diagrama de la Mejora Descarga VHF.

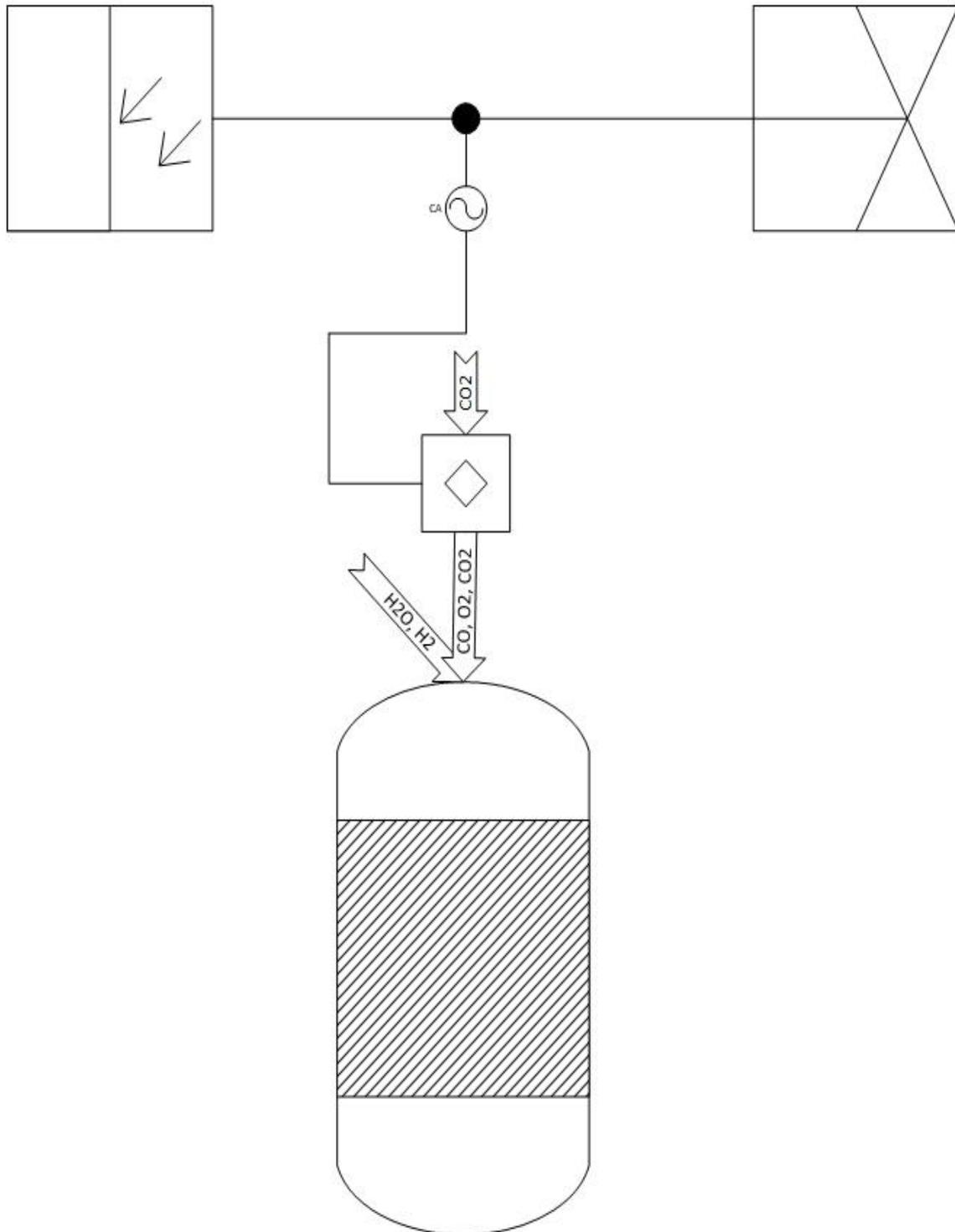


Diagrama de la Mejora Campo magnético variable.

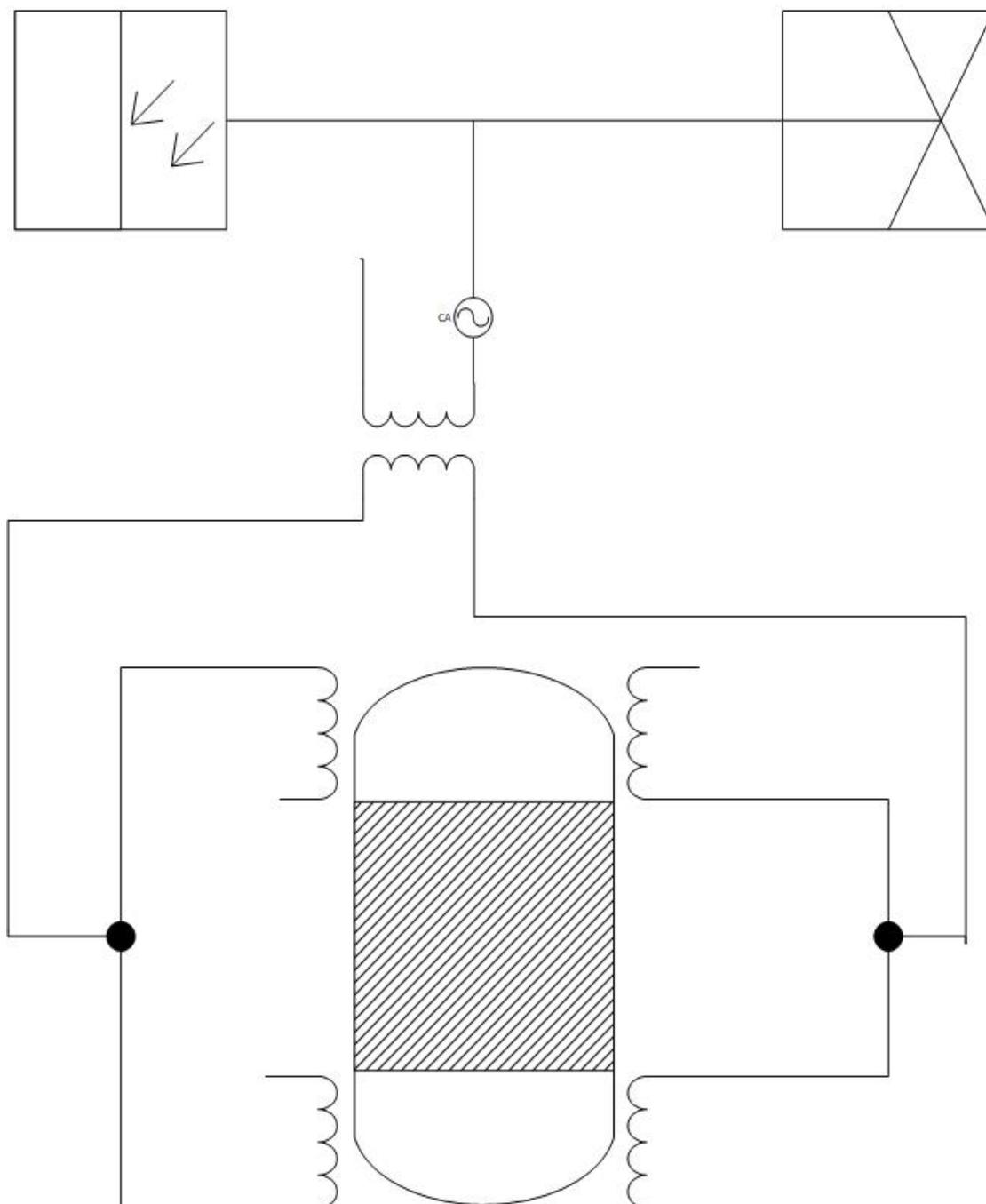


Diagrama de la Mejora Fibra óptica-Descarga VHF.

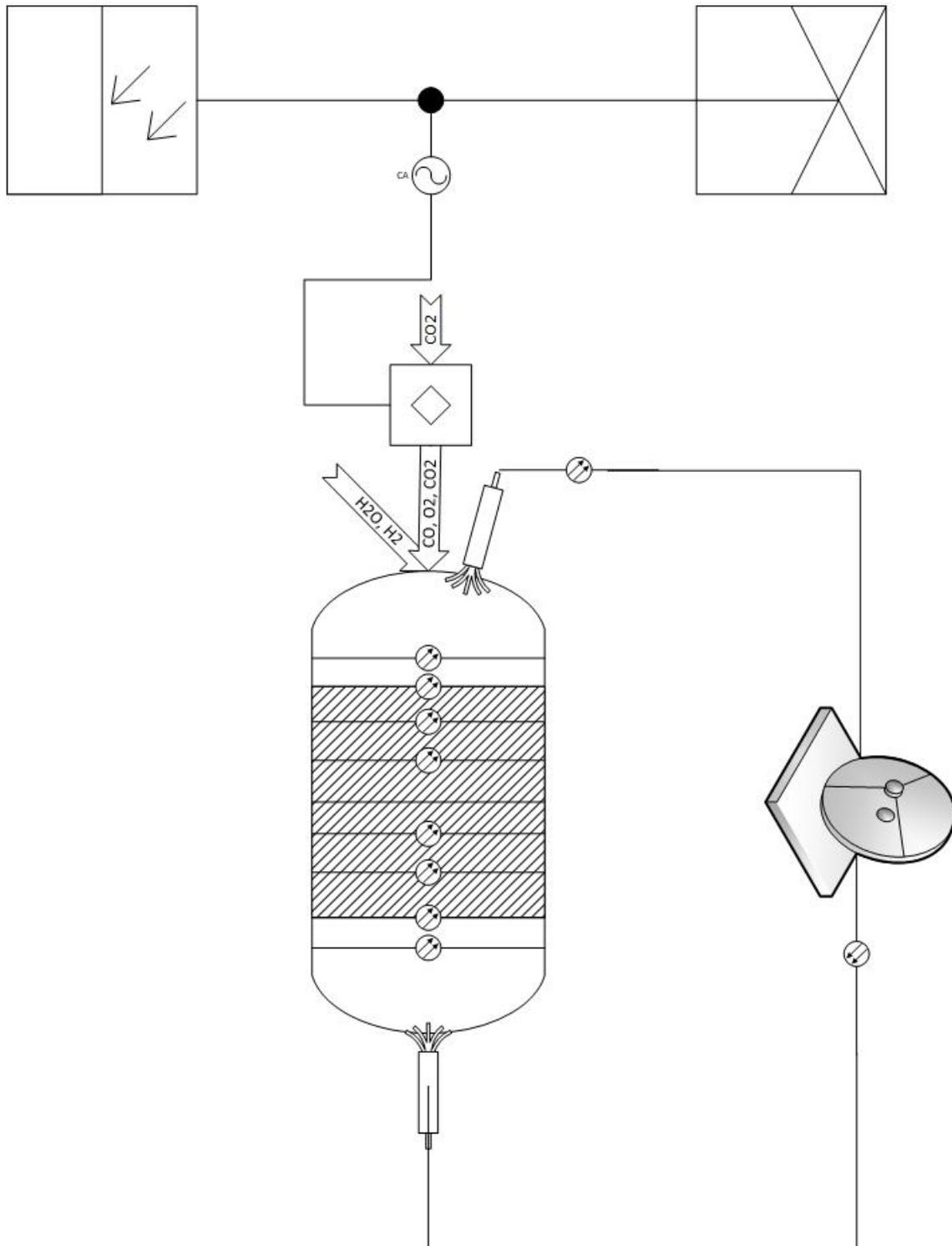


Diagrama de la Mejora Fibra óptica-Campo magnético variable.

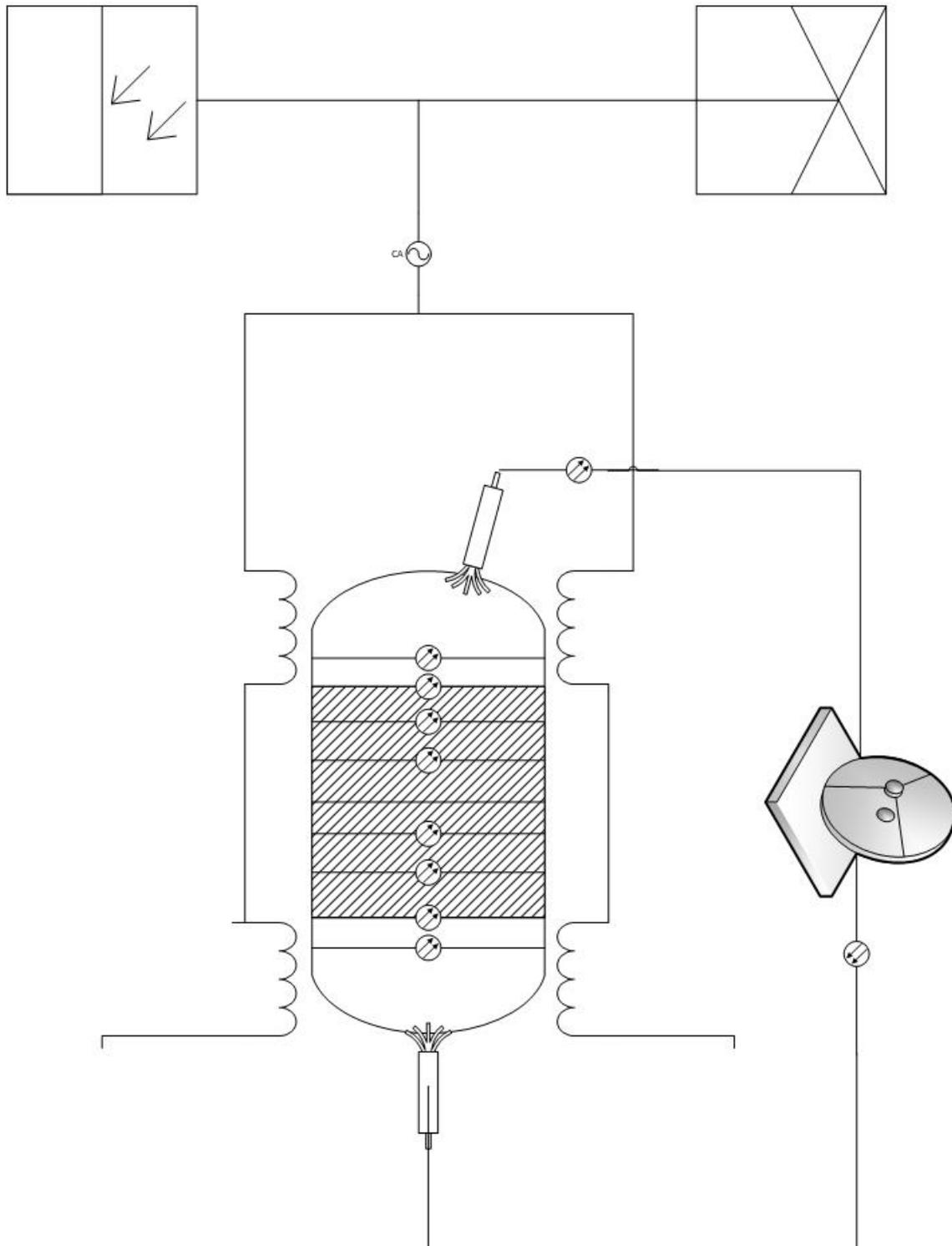
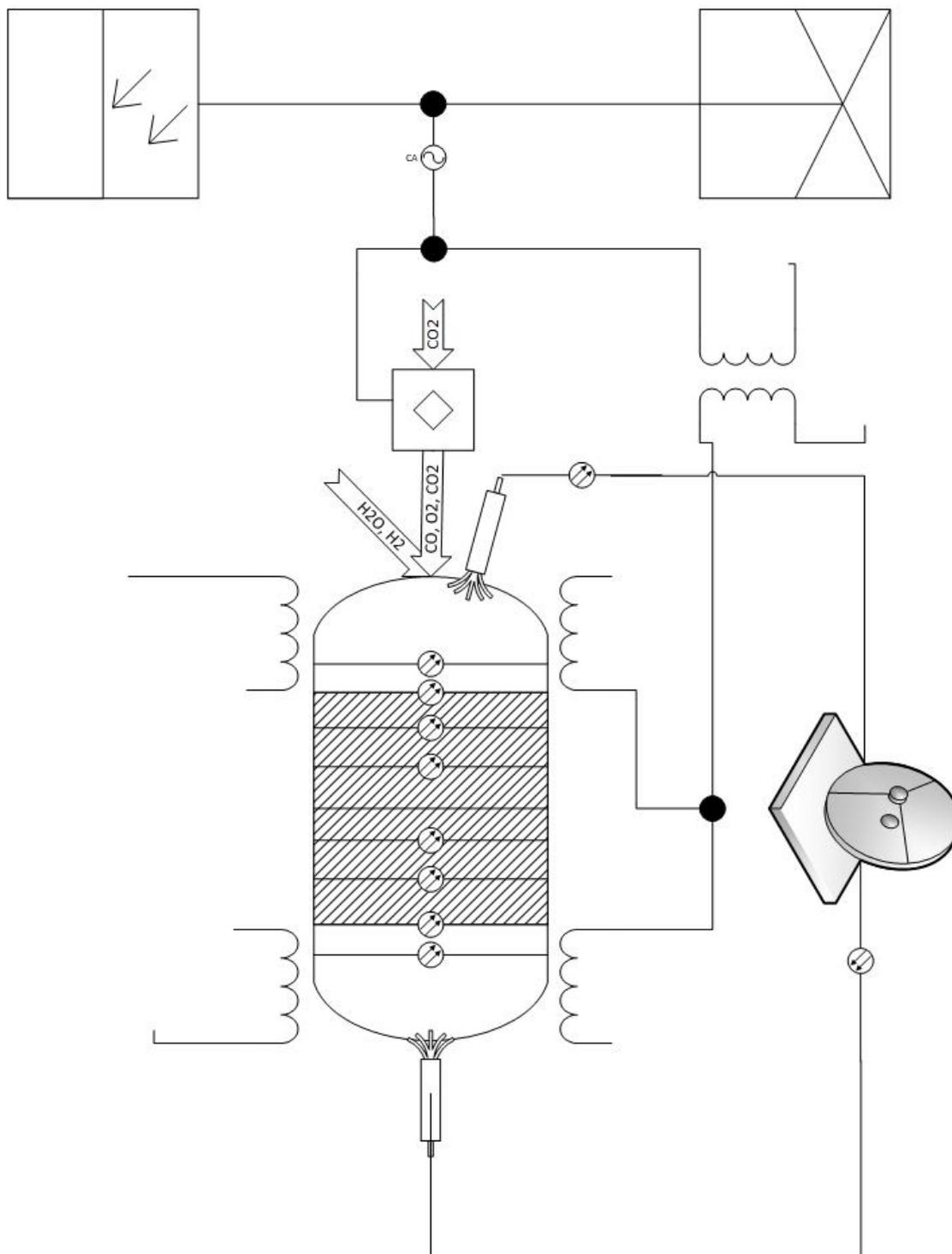
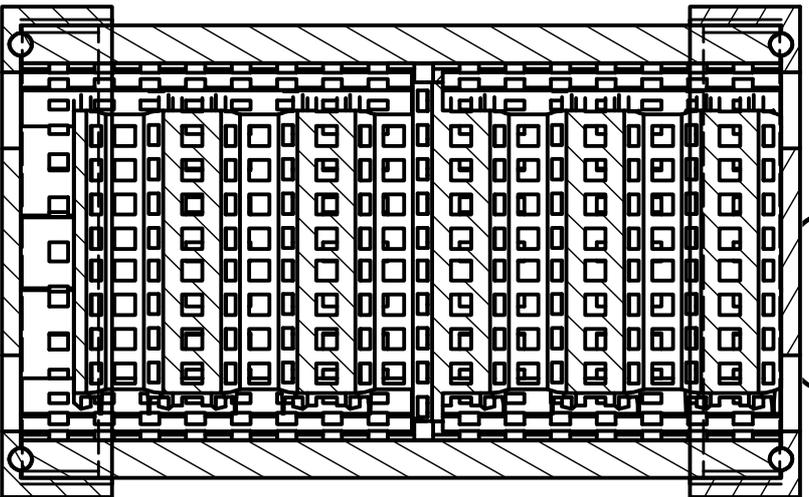
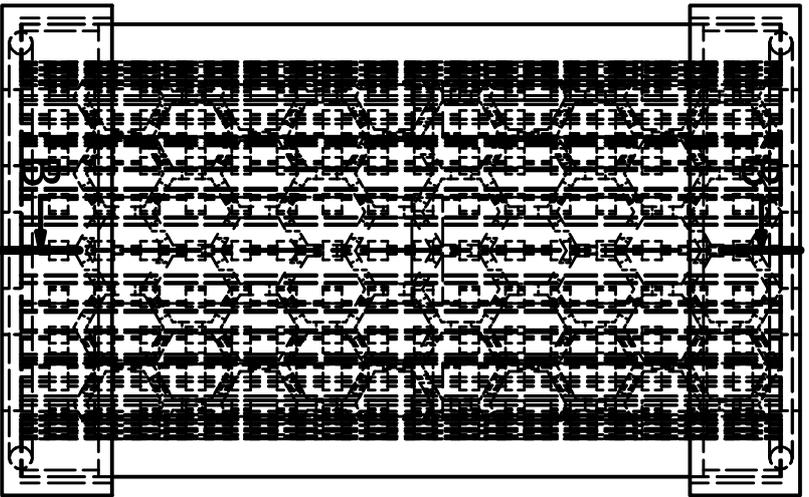
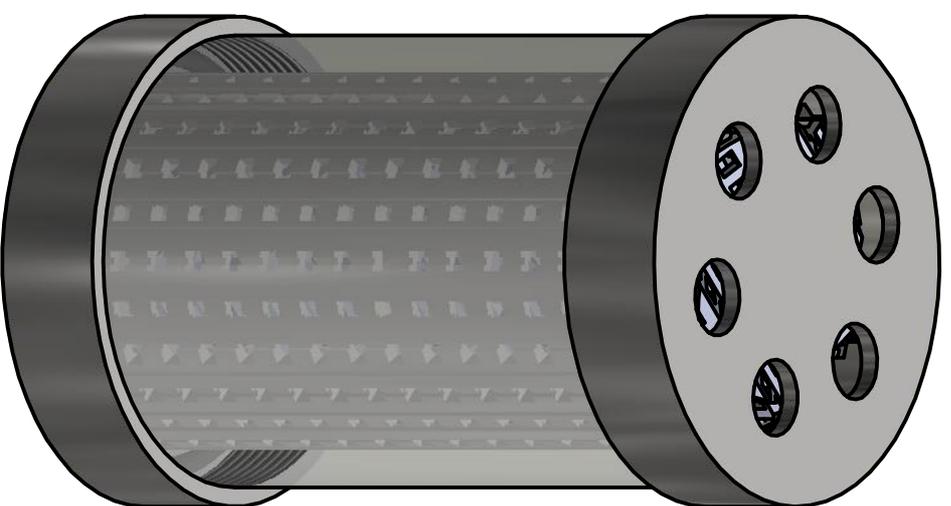
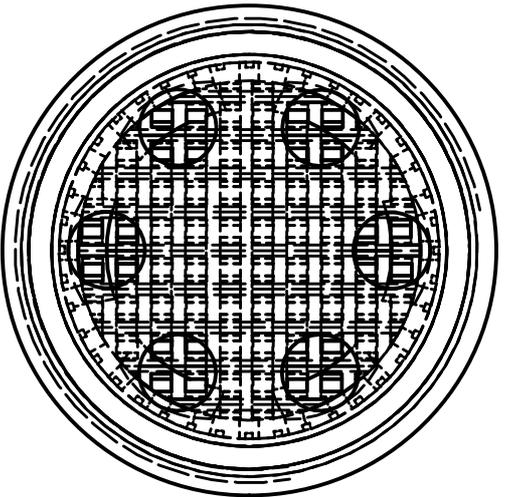


Diagrama de la Mejora Fibra óptica-Descarga VHF-Campo magnético variable.





B-B (1:1)



Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha
Isidro Carrascosa				03/09/2020

Escala:

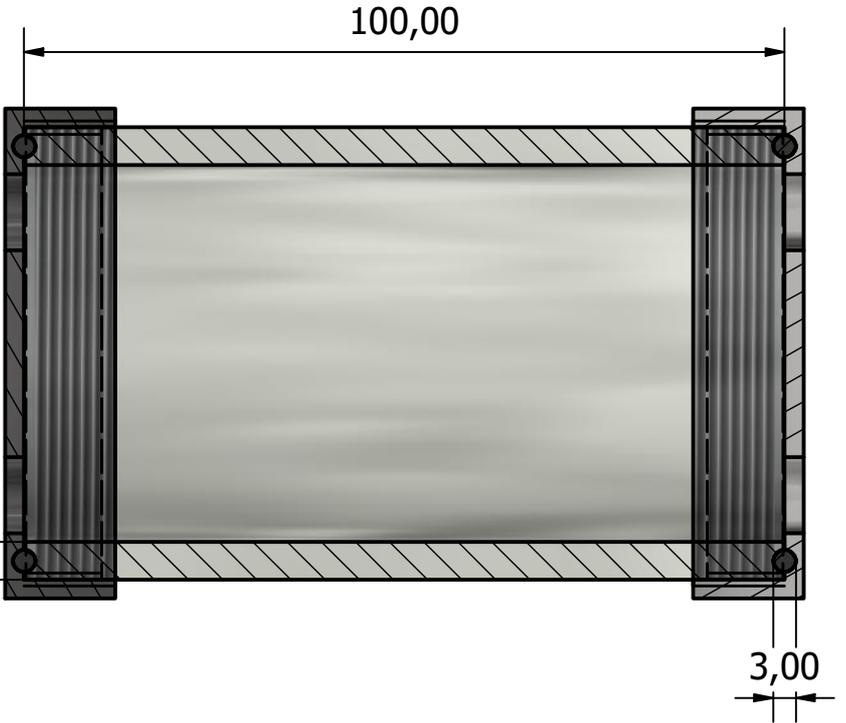
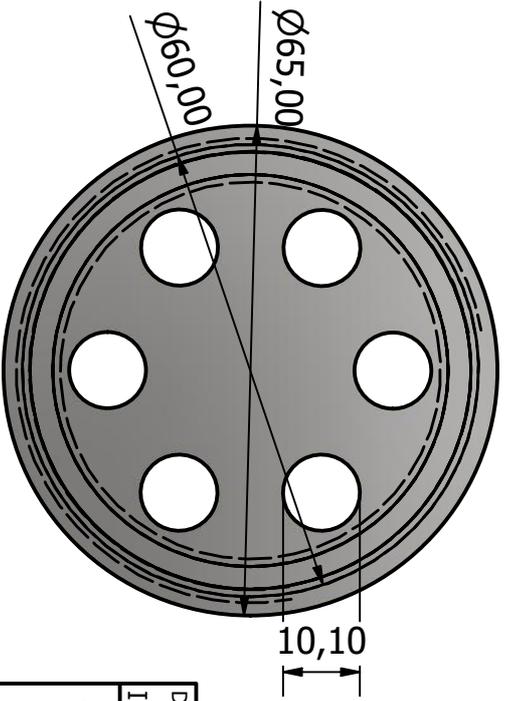
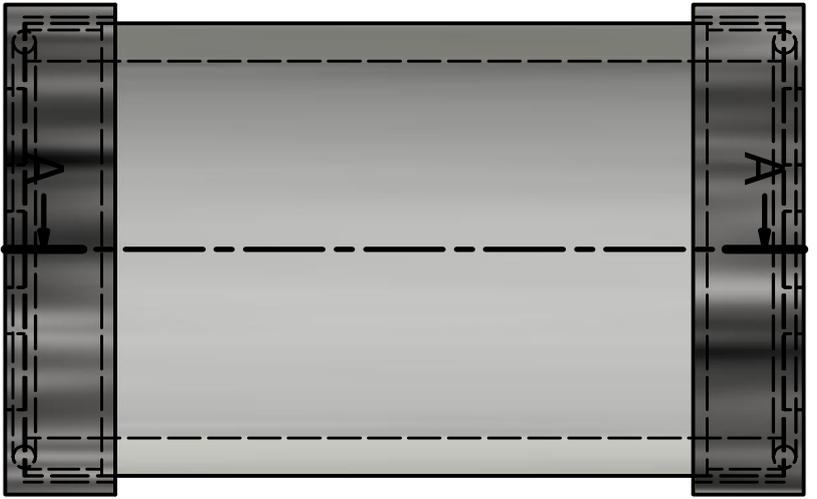
1:1

Universidad de La Laguna

reactor

Edición
1

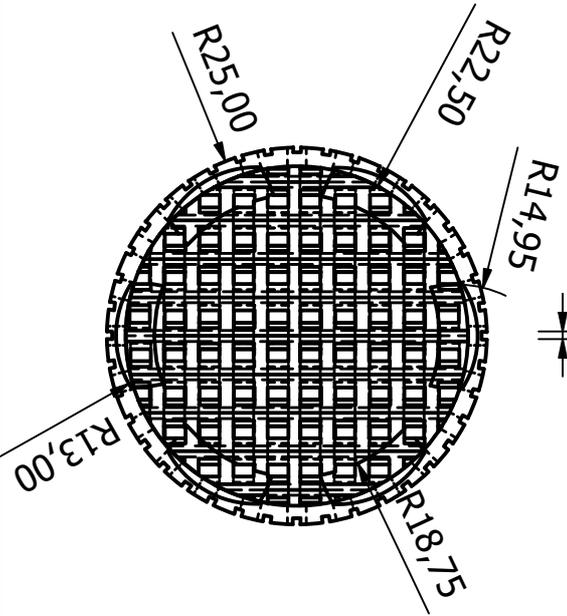
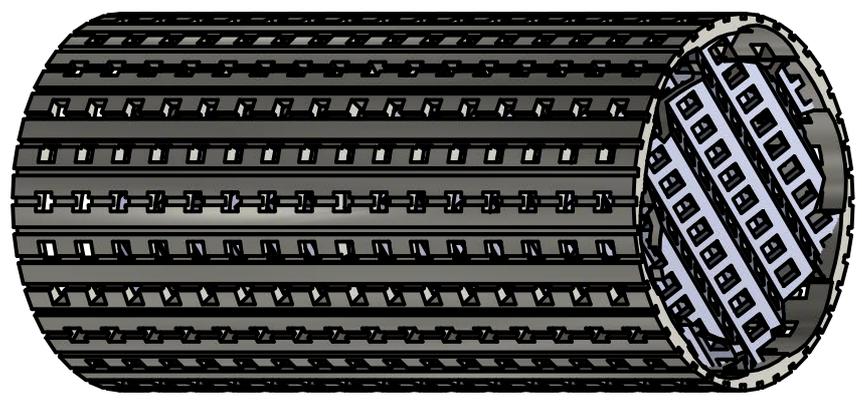
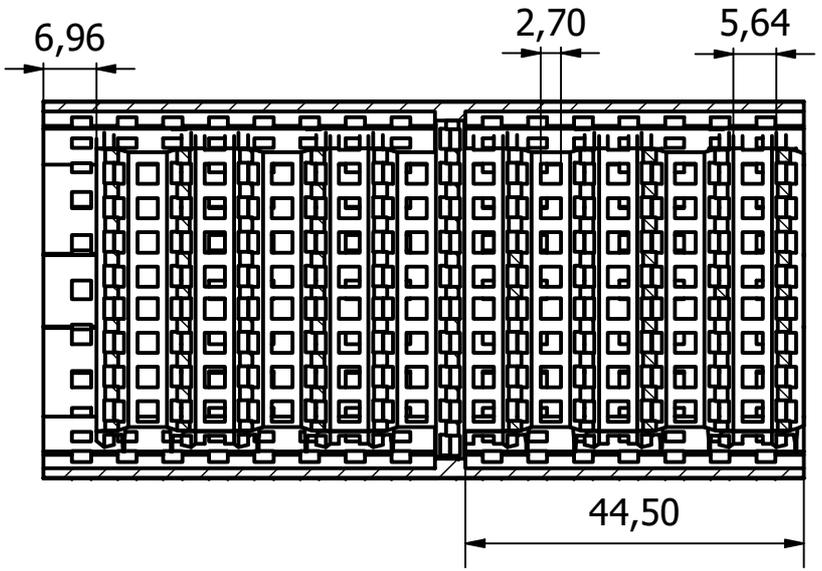
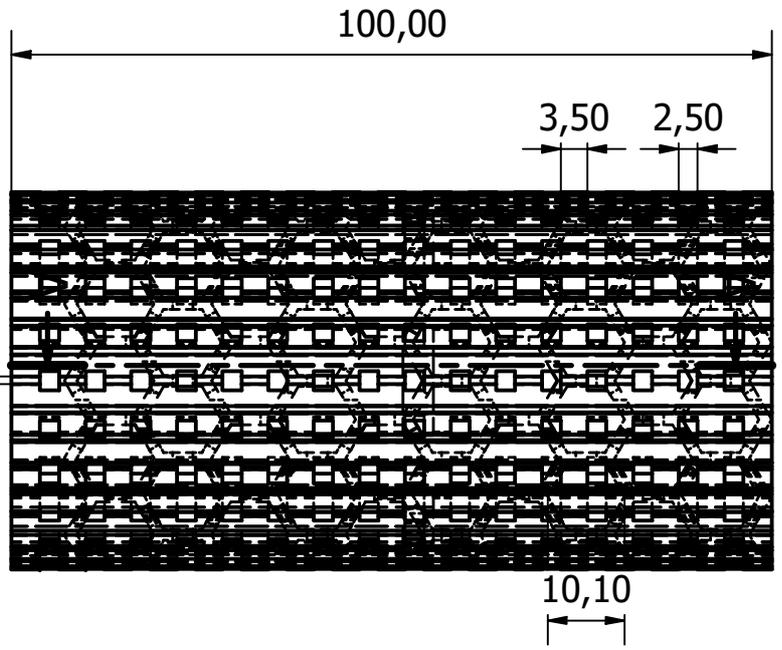
Hoja
1 / 1



A-A (1 : 1)

Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha	Edición	Hoja
Isidro Carrascosa				03/09/2020	1	1 / 1
Escala:				Universidad de La Laguna		
1:1				Carcasa del reactor		

A-A (1:1)



Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha
Isidro Carrascosa				03/09/2020

Escala:

1:1

Universidad de La Laguna
Relleno catalítico

Edición
1

Hoja
1 / 1

Bibliografía

Artículos y Libros

- (1) D. I. Kondarides. *Photocatalysis*. Encyclopaedia of Life Support Systems (EOLSS).
- (2) https://dle.rae.es/catalizador?m=30_2
- (3) https://books.google.es/books?id=Ty5Ymlg_Mh0C&pg=PP16&lpg=PP16&dq=semiconductors+definition+and+history&source=bl&ots=K632xBOiSu&sig=ACfU3U14kktji0xDpGQnyl76lWwjtqDqdA&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwjN6l6l6ZXqAhVSCxoKHQYBBDMQ6AEwEXoECA0QAQ#v=onepage&q&f=false
- (4) K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima. *TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44, No.12, 2005.
- (5) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201700841#aenm201700841-bib-0001>
- (6) <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/photocatalyst-market>
- (7) https://books.google.es/books?id=Ty5Ymlg_Mh0C&pg=PP16&lpg=PP16&dq=semiconductors+definition+and+history&source=bl&ots=K632xBOiSu&sig=ACfU3U14kktji0xDpGQnyl76lWwjtqDqdA&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwjN6l6l6ZXqAhVSCxoKHQYBBDMQ6AEwEXoECA0QAQ#v=onepage&q&f=false
- (8) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz300071j>
- (9) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201700841#aenm201700841-bib-0001>
- (10) <https://www.lexico.com/en/definition/plasmon>
- (11) Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Springer Science+Business Media LLC, 2007.
- (12) <https://www.chemicool.com/definition/plasma.html>
- (13) R. B. M. Schasfoort and A. J. Tudos. *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. RSC Publishing, the Royal Society of Chemistry, 2008.
- (14) <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/plasmons>
- (15) [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Quantum_Mechanics/02._Fundamental_Concepts_of_Quantum_Mechanics/Photons](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Quantum_Mechanics/02._Fundamental_Concepts_of_Quantum_Mechanics/Photons)
- (16) https://en.wikipedia.org/wiki/Upconverting_nanoparticles
- (17) <https://www.merriam-webster.com/dictionary/UVC>
- (18) R. Li, C. Li. Chapter One - *Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts*. Elsevier B.V., Advances in Catalysis, Vol. 60, 1-57, 2017.
- (19) S. Kattel, B. Yan, J. G. Chen, P. Liu. *CO₂ hydrogenation on Pt, Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂: Importance of synergy between Pt and oxide support*. Elsevier B.V., Journal of Catalysis, Vol. 343, 115-126, Noviembre 2016.
- (20) Shahzad Ali, M. C. Flores, Abdul Razzaq, S. Sorcar, C. B. Hiragond, H. R. Kim, Y. H. Park, Y. Hwang, H. S. Kim, H. Kim, E. H. Gong, J. Lee, D. Kim, S. In. *Gas phase photocatalytic CO₂ Reduction, "A brief overview for benchmarking"*. MDPI, Catalysis, Agosto 2019.

- (21) D. F. Cheliz. *Hidrogenación de CO₂ mediante resonancia de plasmones*. Universidad de Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, Julio 2017.
- (22) [https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/electron-hole+recombination#:~:text=solid%2Dstate%20physics\)-,The%20process%20in%20which%20an%20electron%2C%20which%20has%20been%20excited,is%20known%20as%20a%20hole](https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/electron-hole+recombination#:~:text=solid%2Dstate%20physics)-,The%20process%20in%20which%20an%20electron%2C%20which%20has%20been%20excited,is%20known%20as%20a%20hole)
- (23) J. C. S. Wu, H. Lin, C. Lai. *Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor*. Elsevier B.V., Applied Catalysis A: General 296, 194-200, 2005.
- (24) Ş. Neaţu, J. A. Maciá-Agulló and H. García. *Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts*. International journal of molecular sciences, ISSN 1422-0067, 2014.
- (25) <http://www.adrase.ciemat.es/mapa-zona-canarias/index.php>
- (26) <https://weather-and-climate.com/average-monthly-hours-Sunshine,la-laguna-es,Spain>
- (27) N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, M. Hussain. *A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency*. Elsevier B.V., Journal of CO₂ Utilization, Vol. 26, 98-122, Julio 2018.
- (28) L. F. Spencer, A. D. Gallimore. *Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge*. Springer Science+Business Media LLC, Noviembre 2010.
- (29) C. De Bie, J. van Dijk, A. Bogaerts. *CO₂ Hydrogenation in a Dielectric Barrier Discharge Plasma Revealed*. ACS, The Journal of Physical Chemistry, Octubre 2016
- (30) N. Yahya, B. Alqasem, M. Irfan, S. Qureshi, Z. Ur Rehman, A. Shafie, H. Soleimani. *The effect of saturation magnetization of nanocatalyst and oscillating magnetic field for Green urea synthesis*. Elsevier B.V., Physica B 507, Noviembre 2016.
- (31) F. Bloch and I. I. Rabi. *Atoms in variable magnetic fields*. Reviews of modern physics, Vol. 17, No. 2-3, Abril-Julio 1945.
- (32) <https://www.allaboutcircuits.com/textbook/direct-current/chpt-12/temperature-coefficient-resistance/>
- (33) <https://physics.info/electric-resistance/#:~:text=The%20general%20rule%20is%20resistivity,with%20increasing%20temperature%20in%20insulators.&text=As%20temperature%20rises%2C%20the%20number,goes%20up%2C%20resistance%20goes%20up.>
- (34) T. Milligan, C. Granet. *Designing Axially Symmetric Cassegrain Antennas from Combinations of Prescribed Geometric Parameters*. IEEE Antennas and Propagation Magazine, Vol. 40, No. 2, Abril 1998.
- (35) C. Pérez Vega. *Antenas con reflector parabólico*. Dpto. de ingeniería de Comunicaciones, Universidad de Cantabria, 2008.
- (36) Ş. Neaţu, J. A. Maciá-Agulló and H. García. *Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts*. International journal of molecular sciences, ISSN 1422-0067, 2014.
- (37) V. Yu. Terebizh. *Optimal Baffle Design in a Cassegrain Telescope*. Kluwer Academic Publishers, Experimental Astronomy, Octubre 2001.
- (38) L. Cano Casanova. *Síntesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados TiO₂ y TiO₂-C para su aplicación en la oxidación de COVs*. Universitat d'Alacant, Departamento de Química inorgánica, Enero de 2018.

- (39) W. Wang, Y. Ku. *Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor*. Elsevier B.V., Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 159, 47-59, 2003.
- (40) B. Toukoniitty, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, T. Salmi. *Utilization of electromagnetic and acoustic irradiation in enhancing heterogeneous catalytic reactions*. Elsevier B.V., Applied Catalysis A: General 279, 1-22, 2005.
- (41) W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo and C. Song. *A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts*. RSC Advances, the Royal Society of Chemistry, 2018.
- (42) M. Marwood, R. Doepper, A. Renken. *In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions. The catalytic hydrogenation of CO₂*. Elsevier, Applied Catalysis A: General 151, 223-246, 1997.
- (43) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X0201625X>
- (44) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856412001129>
- (45) <https://link.springer.com/article/10.1007/s11090-020-10071-5>
- (46) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382098000915>
- (47) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0002445>
- (48) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef060115%2B>
- (49) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie980492c>
- (50) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714418300874>
- (51) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072114604403>
- (52) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314004081>
- (53) <https://www.investigacionyciencia.es/files/8619.pdf>
- (54) <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/photons>