

Producción fotocatalítica de hidrógeno mediante aguas residuales reales en planta piloto solar.

M. I. Maldonado^{1*}, J. Peral², S. Malato¹, X. Domenech²

¹ Grupo red META. Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), Plataforma Solar de Almería-CIEMAT, Ctra. de Senés Km.4, 04200 Tabernas, Almería.

² Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cn, 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Spain.

mignacio.maldonado@psa.es

Resumen

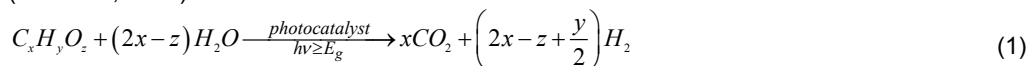
El objetivo de este trabajo ha sido evaluar la eficiencia de un fotocatalizador (Au/TiO₂, 0.5% Au en peso) para la simultánea producción de hidrógeno y la degradación de materia orgánica en agua, bajo radiación solar natural y a escala planta piloto. Varios agentes de sacrificio (contaminantes) han sido probados como alcoholes, ácidos orgánicos y el contenido orgánico de aguas residuales de origen urbano (municipal) e industrial. También se ha estudiado el efecto de la concentración salina y la fuerza iónica de la matriz acuosa. Los ensayos han sido realizados en una planta piloto provista de un captador Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) en la Plataforma Solar de Almería (CPC). El catalizador mostró una considerable actividad en la producción fotocatalítica de hidrógeno, de hecho, se generaron 6500 μmol H₂ L⁻¹ después de 5 cinco horas de radiación, con una energía acumulada de 100 kJ L⁻¹ y una concentración de 0.2 g L⁻¹. La concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD) presentó una influencia positiva hacia la producción de hidrógeno mientras que la fuerza iónica de la matriz acuosa presentó un claro efecto negativo. La mayor producción se alcanzó usando ácido fórmico como agente de sacrificio.

Palabras Clave

Agua Residual como Agente de Sacrificio, Captador Cilindro Parabólico Compuesto (CPC), Dióxido de Titanio, Hidrógeno Solar.

Introducción

El hidrógeno está considerado como un vector energético ideal ya que puede almacenar hasta 3 veces más energía que el gas natural convencional y además su combustión es medioambientalmente respetuosa. Aunque, actualmente, las principales rutas de producción implican el uso de combustibles fósiles, se han dedicado muchos esfuerzos a generar H₂ a partir de fuentes renovables (Bičáková, 2012). La eficiencia de la separación directa a través del agua mediante fotocátalisis heterogénea es baja, pero puede ser notablemente incrementada en presencia de agentes de sacrificio (donantes electrónicos). Así, algunos contaminantes del agua pueden actuar como agente de sacrificio, dándose simultáneamente la generación de hidrógeno y la eliminación de los contaminantes orgánicos del agua, según la ecuación (1) (Patsoura, 2007):



Recientemente, la deposición de nanopartículas de Au en la superficie del TiO₂ ha mostrado que es posible reducir la combinación electrón-hueco y al mismo tiempo promover la absorción del catalizador hacia la zona del espectro visible ya que el Au es un metal coloreado que absorbe en el espectro visible, produciendo aparentemente un efecto de resonancia en superficie de plasmones que mejora la generación de electrones excitados que conduce a la producción de hidrógeno (Gupta, 2016).

Por otro lado, hasta donde llega nuestro conocimiento, existe un muy limitado número de trabajos sobre generación de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea solar a escala planta piloto (Beniasadi, 2012; Villa, 2013).

Materiales y Métodos

La planta piloto para generación fotocatalítica de hidrógeno consiste en un tanque cerrado de acero inoxidable de 27 L de volumen, equipado con entradas y salidas de agua y gas y toma de muestra. Para recircular el agua del tanque a los tubos del CPC se utiliza una bomba centrífuga (PanWorld NH-100PX) con un caudal de 20 L min⁻¹. El CPC está compuesto por 16 tubos de vidrio Pyrex (diámetro interno 28.45 mm, diámetro externo 32.00 mm, longitud de tubo iluminada 1401.0 mm) instalados en una plataforma con una inclinación de 37° (latitud local) (Villa, 2013).

Distintos agentes de sacrificio fueron probados: ácido fórmico, glicerol, metanol, agua residual municipal e industrial. En la Tabla 1 se muestra las principales características físico-químicas de las diferentes aguas utilizadas.

Tabla 1. Principales características físico-químicas de las aguas utilizadas.

	Agua de red PSA	Municipal residual	Industrial residual
Conductividad (mS cm ⁻¹)	2.5	2.0	4.86
COD (mg L ⁻¹)	0.5	100	600
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	350	425	340
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	195	123	2420

La síntesis y características del catalizador Au/TiO₂ son las descritas por Oros-Ruiz, 2013. El hidrógeno fue analizado usando un micro-GC Agilent 490 equipado con detector TCD y columna CP-MolSieve 5A y N₂ como gas portador. La degradación de la carga orgánica del agua fue cuantificada como COD mediante un analizador Shimadzu VCSH TOC. La irradiancia solar se midió (medidas grabadas cada minuto en términos de W m⁻²) en un espectroradiómetro AvaSpec Dual-channel Fiber.

Resultados y Discusión

La generación de hidrógeno fue llevada a cabo en la planta piloto bajo irradiación directa solar y puede considerarse como un reformado fotoinducido a través de especies orgánicas que proveen electrones necesarios para la producción de hidrógeno según la ecuación 1. La Figura 1 muestra el rendimiento de la planta usando distintos agentes de sacrificio en función de la energía acumulada por unidad de volumen del reactor (Q), en el recuadro se puede observar la degradación de materia orgánica paralela al proceso de formación de hidrógeno.

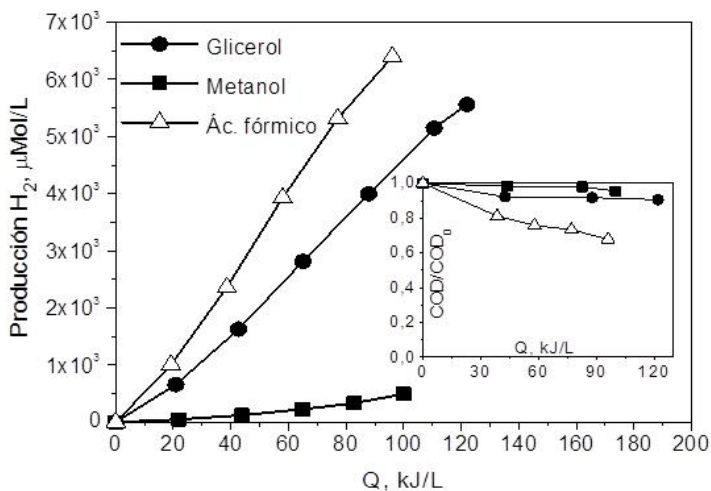


Figura 1. Producción de H₂ vs. energía acumulada en el fotorreactor (305-550 nm) en función del agente de sacrificio. 25 L de agua destilada con 0.2 g/L de Au/TiO₂, 0.05 M de agente de sacrificio a pH 3. Tiempo de irradiación total 5 h. El recuadro muestra la caída del DOC.

Los mejores valores obtenidos fueron con ácido fórmico, siendo más eficiente el glicerol que el metanol. Dado que la oxidación del metanol y glicerina es más dificultosa que la del ácido fórmico, se produce una menor captura de huecos, hecho que incrementa la recombinación de cargas en el catalizador. Dado que el ácido fórmico demostró ser el más eficiente de los tres agentes de sacrificio probados, se utilizó para estudiar el efecto de la concentración inicial de agente de sacrificio en el proceso (Figura 2) y se utilizó para ello agua de red de la PSA, que como muestra la tabla 1 es un agua natural salina.

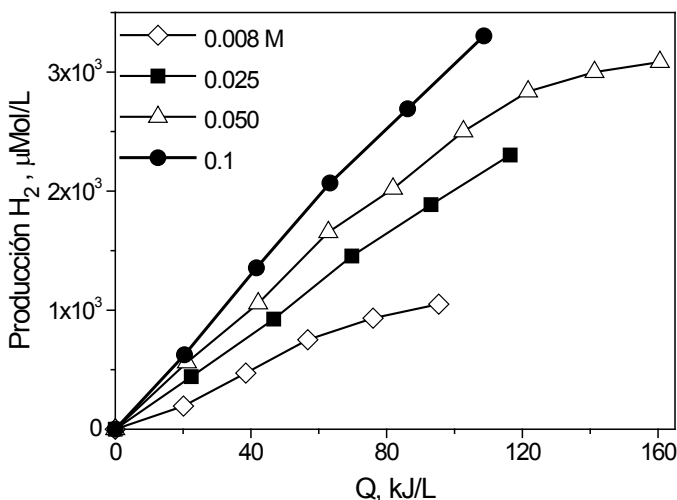


Figura 2. Producción de H₂ vs. energía acumulada en el fotorreactor (305-550 nm) en función de la concentración de ácido fórmico. 25 L de ácido fórmico en disolución en agua de red de la PSA a pH 3 con 0.2 g/L de Au/TiO₂. Tiempo de irradiación total 5 h.

Como se observa, la producción de H₂ se aumentó aproximadamente en 2000 μmol L⁻¹ a energías acumuladas de 100 kJ L⁻¹ cuando la concentración de ácido fórmico cambia de 0.008 M a 0.1 M. Otro efecto que se deduce comparando con la Figura 1 es que la mayor fuerza iónica del agua va en detrimento de la producción de H₂. Los datos sugieren que se pueden mejorar los rendimientos usando altas concentraciones de agente de sacrificio. Así, altas producciones de H₂ podrían esperarse en situaciones reales cuando aguas residuales con alta concentración de compuestos orgánicos se utilizan como agentes de sacrificio. En esta línea, el catalizador se probó con aguas residuales reales conteniendo mezclas de compuestos orgánicos. La Figura 3 muestra los resultados del uso de dos aguas residuales de naturaleza distinta utilizadas para este propósito: un agua residual municipal recogida después del tratamiento primario de una EDAR urbana (Almería) y un agua residual industrial de una planta productora de zumos embotellados. Como indica la Tabla 1, aunque el agua industrial tiene 6 veces más contenido orgánico que la urbana (600 vs. 100 mg L⁻¹), la última produce mayor cantidad de H₂. Por lo tanto, el incremento de reactividad no es exactamente una cuestión de contenido orgánico, sino más bien de la naturaleza química de los compuestos que contienen las aguas residuales. El rendimiento de esas aguas residuales en comparación con el ácido fórmico y otras disoluciones sintéticas (metanol o glicerina) es alrededor de 2 órdenes de magnitud más bajo, apuntando hacia la importancia de la presencia de otros componentes de las aguas que pueden reducir la actividad fotocatalítica. La bajada del COD también es moderada, aproximadamente del 15% en las aguas municipales y casi despreciable en las aguas industriales, indicando que las aguas

reales tratadas podrían producir hidrógeno durante más tiempo pero siempre con ritmo de producción más bajo que los obtenidos con los agentes de sacrificio puros.

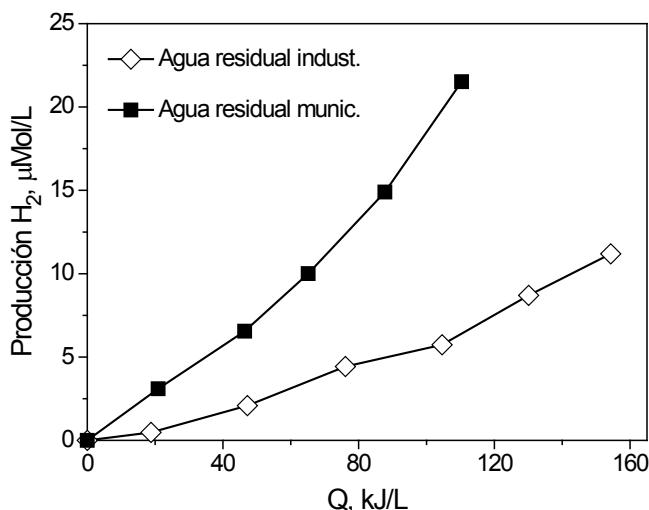


Figura 3. Producción de H₂ vs. energía acumulada en el fotorreactor (305-550 nm) en función del tipo de agua residual utilizada. 25 L de agua con 0.2 g/L de Au/TiO₂, en ambos casos se ajustó el pH a 3. Tiempo de irradiación total 5 h.

Conclusiones

La mayor producción de H₂ se ha alcanzado usando disoluciones de ácido fórmico a una concentración de 0.05 M aunque los resultados parecen indicar que una mayor concentración podría producir más hidrógeno. Otras moléculas orgánicas como glicerina y metanol dan peores rendimientos en la producción de H₂, debido a su menor capacidad para capturar los huecos fotogenerados. Cada una de las aguas residuales probadas también producen hidrógeno pero en cantidades significativamente menores que las de compuestos orgánicos puros, pudiéndose resaltar la importancia de la presencia de otros compuestos que pueden competir por la captura de los electrones excitados o que podrían envenenar el catalizador. De hecho, un incremento en la fuerza iónica del agua muestra una bajada en la eficiencia de la reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO la financiación del Proyecto HIDROPILSOL (CTQ2013-47103-R).

Referencias

- Baniasadi E., Dincer I., Naterer G. (2012). Exergy and environmental impact assessment of solar photoreactors for catalytic hydrogen production. *Chem Eng J*, 213, 330-7.
- Bičáková O. and Straka P. (2012). Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *Int J Hydrogen Energy*, 37, 11563-78.
- Gupta B., Melvin A. A., Matthews T., Dash S., Tyagi A.K. (2016). TiO₂ modification by gold (Au) for photocatalytic hydrogen (H₂) production. *Renew Sust Energy Rev*, 58, 1366-1375.
- Oros-Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández-Gordillo A., Gómez R. (2013) Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea. *Journal of Hazardous Materials*; 263:2-10.
- Patsoura A., Kondarides D.I. and Verykios X.E. (2007). Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, 124, 94-102.
- Villa K., Domènech X., Malato S., Maldonado M.I., Peral J. (2013). Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant. *Int J Hydrogen Energy*, 38, 12718-12724.