

Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESIQIE-IPN*

Miguel A. Valenzuela,** Salvador Alfaro**

*Era aquel un influjo tan poderoso que creí que de las páginas
del libro emanaba una luz que se reflejaba en mi cara:
Una luz brillantísima que al mismo tiempo cegaba mi mente y la hacía refulgir.
Pensé que con aquella luz podría hacerme de nuevo a mí mismo,
noté que con aquella luz podría salir de los caminos trillados,
en aquella luz sentí las sombras de una vida que conocería
y con la que me identificaría más tarde.*

Orhan Pamuk; *La vida nueva* (1994)

RESUMEN: El Laboratorio de Catálisis y Materiales perteneciente a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), se fundó en 1981 con el fin de realizar investigación básica y aplicada en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para la industria de refinación y petroquímica. En el presente trabajo se hace un recuento histórico en cuanto a las actividades de investigación realizadas en el marco de materiales catalíticos nanoestructurados. Se presenta la evolución de las líneas de investigación y los proyectos llevados a cabo, la infraestructura disponible, la productividad del grupo, las colaboraciones internas y externas, así como las actividades de docencia y formación de recursos humanos. Finalmente, se describen los principales logros alcanzados por el grupo y se vislumbran las perspectivas de investigación requerida en áreas de energía, industria química y medio ambiente (programa ENIQMA).

PALABRAS CLAVE: ESIQIE-IPN, líneas de investigación, fotocatalisis, nanocatalizadores heterogéneos, nanocompositos.

ABSTRACT: The catalysis and materials laboratory belonging to the Higher School of Chemical Engineering and Extractive Industries (ESIQIE, Spanish acronym) of the National Polytechnic Institute (IPN) was founded in 1981 in order to carry out basic and applied research in the development of new catalytic materials for the refining and petrochemical industry. In the present work, a historical account is made regarding the research and technological development activities that have been carried out in the framework of nanostructured catalytic materials. It presents the evolution of research lines and performed projects, available infrastructure, group

Recibido: 23 de enero de 2017. Aceptado: 7 de marzo de 2017.

* A todos los estudiantes, colegas, autoridades y amigos que han aportado su granito de arena para el surgimiento, evolución y renovación permanente del LaCaMa. Indudablemente, el apoyo económico del IPN (SIP, COFAA), del CONACYT, IMP, el soporte técnico del Centro Nano del IPN (CNMN) han sido piezas clave para el equipamiento y el desarrollo de los proyectos. Finalmente, se agradece el apoyo del Ing. Robin Pérez Sánchez en la elaboración del material gráfico.

** Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, C.P. 07738, Cd. Mx., México. Tel: 5729 6000 / 55112.

Correspondencia: (mavalenz@ipn.mx), (salfahdez@yahoo.com).

productivity, internal and external collaborations, as well as teaching and human resources training activities. Finally, the main achievements of the group are described and the prospects for research required in the areas of energy, chemical industry and environment are outlined (ENIQMA program).

KEYWORDS: ESIQIE-IPN, research lines, photocatalysis, heterogeneous nanocatalysts, nano-composites.

Introducción¹

La dirección de investigación dependiente de la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional (IPN) es la entidad encargada de coordinar, implementar, promover, supervisar y difundir las actividades de investigación científica y tecnológica desarrolladas en el instituto, coadyuvando a la formación de científicos, tecnólogos y personal altamente capacitado, encaminado a generar nuevos conocimientos, impulsar el desarrollo e innovación tecnológica del sistema productivo y de servicios, contribuyendo a mejorar la calidad de vida de la sociedad y al desarrollo sustentable del país.

Para llevar a cabo las diferentes tareas en materia de investigación científica y tecnológica que requiere el instituto se cuenta con diferentes escuelas, centros y unidades que apoyan estas labores. Particularmente, la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) cuenta con la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación (SEPI), la cual coordina las labores de investigación y docencia en 2 programas de maestría en ciencias en ingeniería química e ingeniería metalúrgica, y 3 doctorados en ciencias en metalurgia y materiales, en ingeniería química y en nanociencias y micronanotecnologías.

Historia^{2,3}

El origen de las maestrías en ingeniería química e ingeniería metalúrgica data de 1963, cuando se iniciaron los primeros intentos para su establecimiento en la ESIQIE, fueron aceptadas oficialmente en 1968. Estaban integradas en la sección de graduados fundada mediante un convenio que el Gobierno de la República suscribió con la UNESCO con el fin de formar personal docente e investigadores en las áreas química y metalúrgica.

En 1969 se creó el Departamento de Investigación de la ESIQIE con el objeto de promover, coordinar y difundir los trabajos de investigación, tanto a nivel licenciatura como de maestría. El apoyo de la UNESCO consistió en la contratación de profesores expertos de diferentes países, además de la donación de equipos y libros.

¹ <<http://www.investigacion.ipn.mx/Paginas/Inicio.aspx>>.

² El contenido de esta sección se tomó de la semblanza histórica de la sección de graduados escrita por el Dr. Enrique Arce Medina, a quién se agradece profundamente su aportación.

³ <<http://www.sepi.esiqie.ipn.mx/Paginas/Inicio.aspx>>.

El Laboratorio de Investigación de la Sección de Graduados (LISG), inició sus actividades en 1981 con proyectos relacionados con procesos catalíticos para la industria de refinación y petroquímica, enfocados al desarrollo de catalizadores y estudios cinéticos en isomerización, deshidrogenación y eterificación, por encargo y financiamiento de Petróleos Mexicanos. Posteriormente, en 1982, se gestó un nuevo laboratorio dedicado al estudio de nuevos catalizadores para la industria petrolera para la isomerización de parafinas ligeras, deshidrogenación de compuestos aromáticos y transformación de alcoholes, entre otros.

A partir de 1995, se creó un grupo de investigación en catálisis y materiales con el fin de definir las líneas de trabajo que permitieran la integración de profesores y estudiantes, así como la infraestructura disponible en los laboratorios existentes. Se inició con un programa de investigación, financiado originalmente por el IPN, consistente en los siguientes proyectos:

- Desarrollo y aplicaciones de catalizadores metálicos soportados.
- Deshidrogenación de metanol con catalizadores básicos.
- Desarrollo y aplicaciones de membranas reactivas.
- Desarrollo y aplicaciones de materiales cerámicos empleados en la industria nuclear.
- Desarrollo y aplicaciones de materiales tipo arcillas pilareadas y tipo hidrotalcitas.
- Preparación de catalizadores por el método de depósito químico en fase vapor.

Durante este periodo se tuvo una colaboración muy estrecha con la Escuela Superior de Física y Matemáticas (ESFM) del IPN, Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y la Universidad de California-Davis.

Finalmente, en 1997, se fundó el Laboratorio de Catálisis y Materiales (LaCaMa) perteneciente a la SEPI-ESIQIE, contando con 4 proyectos externos financiados por el CONACYT, Pemex y el IMP:

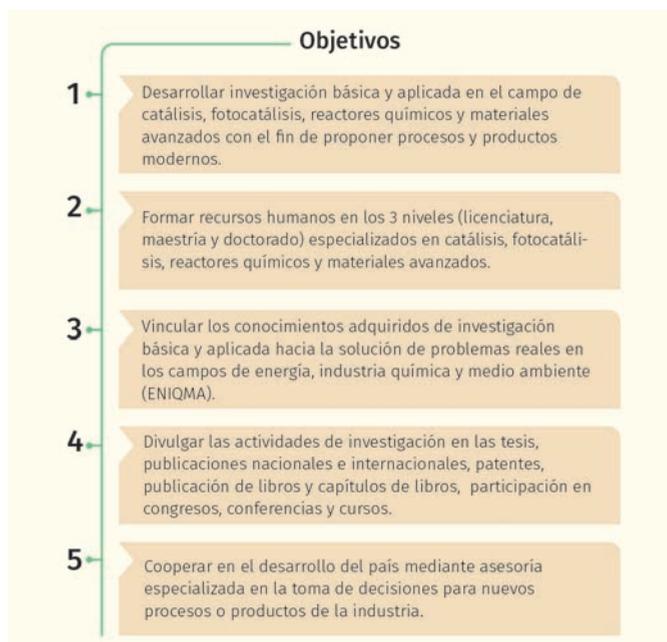
- Estudio de catalizadores bimetálicos utilizados en la deshidrogenación de hidrocarburos. CONACYT, 1996-1998.
- Deshidrogenación de hidrocarburos: estudio de nuevos catalizadores y de procesos con membranas reactivas. FIES-IMP, 1997-1999.
- Estudio de nuevos soportes para cúmulos metálicos. CONACYT-NSF, 1998-1999.
- Desarrollo de prototipos de catalizadores a base de arcillas pilareadas o zeolitas estereoselectivas, para la reacción de obtención de aditivos oxigenados. PEMEX-IMP-IPN, 1998-1999.

Segunda época (1999-2016)

En este periodo se iniciaron nuevas líneas de investigación orientadas a la producción catalítica de hidrógeno, hidro-isomerización y desulfuración oxidativa de hidrocarburos, conversión de biomasa, fotosíntesis artificial, adsorción/separación de hidrógeno y CO_2 , nuevos métodos de síntesis para adsorbentes y catalizadores, química verde, degradación de contaminantes orgánicos y síntesis orgánica mediante fotocatalisis. A continuación se enlistan algunos ejemplos de proyectos financiados:

- Síntesis por irradiación de microondas de arcillas pilareadas, caracterización y evaluación en catálisis y adsorción. CONACYT, 2000-2001.
- Estudio de la combustión catalítica de disolventes en una esmaltadora SEM. Condumex. 2006-2007.
- Oxidación fotocatalítica de olefinas empleando semiconductores irradiados con luz visible. CONACYT. 2009-2010.
- Producción, purificación y almacenamiento de hidrógeno utilizando materiales porosos. CONACYT, 2010-2013.
- Conversión fotocatalítica del CO_2 mediante semiconductores metalizados. CONACYT. 2012-2016.

FIGURA 1. Objetivos centrales del LaCaMa.



Líneas de investigación

Como se puede observar en la figura 2, las líneas de investigación actuales están enfocadas en 3 ejes temáticos, energía, industria química, medio ambiente (ENIQMA) para las cuales se muestra la interrelación con la demanda de nanomateriales y el diseño de microrreactores para las reacciones catalíticas y fotocatalíticas en estudio.

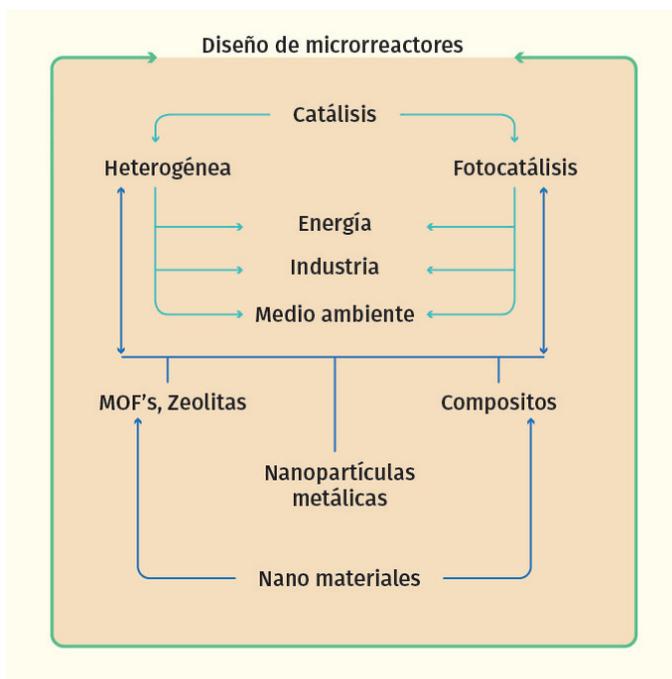


FIGURA 2. Ejes temáticos de investigación (programa ENIQMA).

A continuación se desglosan los temas de investigación desarrollados en la última década y los propuestos a corto plazo en el programa ENIQMA.

Producción de hidrógeno

La deshidrogenación de hidrocarburos tales como, metano, propano, butano e isobutano se ha estudiado con una variedad de catalizadores heterogéneos tipo metales soportados en óxidos mixtos. La desintegración de metano para producir hidrógeno libre de CO y nanoestructuras de carbono mediante catalizadores de níquel soportado en sílice mesoporosa y otros materiales es la ruta con mayores posibilidades para un desarrollo comercial. Sin embargo, considerando la disponibilidad de biometano y de CO₂, como desecho industrial, hemos iniciado el estudio de la reformación seca (*dry reforming*) para la

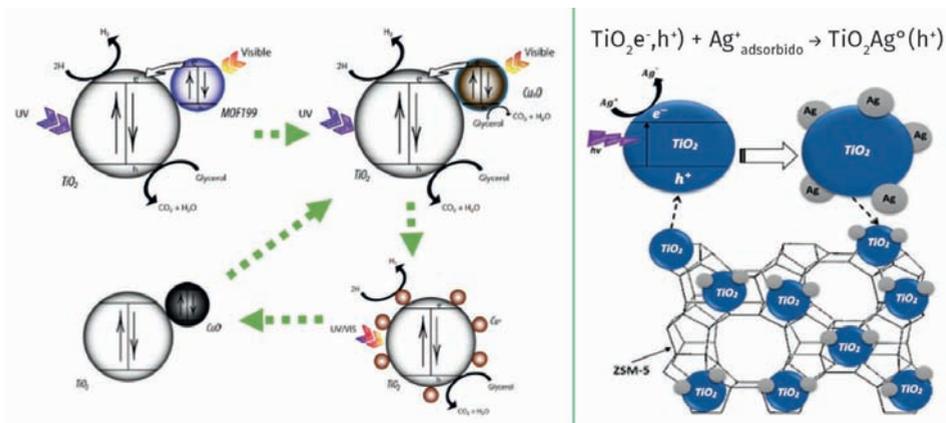


FIGURA 3. Algunos ejemplos de nanomateriales utilizados en la foto-reformación de glicerol (izquierda: composito MOF199-TiO₂; derecha: composito Ag-TiO₂-zeolita).

producción de gas de síntesis, utilizando nanopartículas de Ni soportadas en nanocompositos básicos. La producción de hidrógeno, también la hemos estudiado vía la foto-reformación de alcoholes (i.e. metanol, etanol, glicerol) utilizando compositos semiconductor-MOF (*basolite*) y compositos ternarios tipo Ag-semiconductor-zeolita. Actualmente, se investigan nanoestructuras tipo núcleo-coraza (*core-shell*), tales como Cu_xO/TiO₂ y NiO/TiO₂ aplicados a la descomposición fotocatalítica del agua (*water splitting*) empleando luz visible.

Conversión de biomasa

Los estudios de conversión de biomasa se han enfocado hacia la gasificación y pirólisis catalítica de residuos agrícolas (i.e. fibra de coco, cáscara de naranja) para la obtención de hidrógeno y olefinas utilizando compositos tipo Ni-CeO₂/silicatos de Fe y Mg y catalizadores Ni/SiO₂ promovidos con óxidos básicos. Adicionalmente, se dispone de compositos semiconductor-zeolita y semiconductor-MOF que se utilizarán en la fotoxidación selectiva de glucosa hacia los ácidos glucárico y glucónico.

Degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos

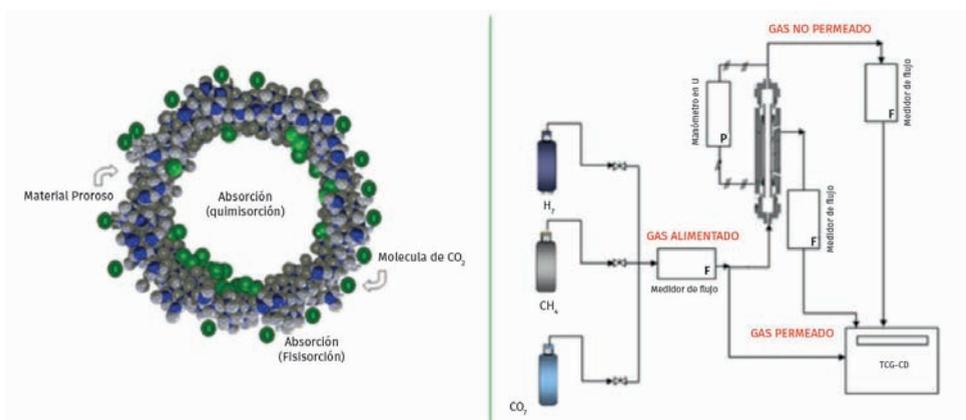
Este campo de investigación lo hemos abordado mediante fotocatalisis heterogénea para la degradación de cromo hexavalente, fenoles, compuestos poliaromáticos y colorantes, en fase líquida. Se utilizaron diversos materiales tales como titania nanoestructurada, compositos tipo Fe₂O₃/TiO₂, CuO/ZnO, etc. También se han utilizado perlas de vidrio recubiertas con películas delgadas de TiO₂ y compositos ternarios Ag-TiO₂/zeolitas en la mineralización fotocatalítica de disolventes. Actualmente, se estudian nanocompositos tipo semiconductor/grafeno y ZnO-metal-semiconductor, ZnO-carbono,

en el caso de la separación y CO_2 tanto en separación como en captura utilizando materiales inorgánicos porosos como son zeolitas, sílice mesoporosa, óxidos metálicos a base de aluminio, titanio y metales como paladio. En el caso de la purificación de gases se fabrican membranas selectivas, utilizando soportes tubulares porosos, sobre los cuales se depositan capas delgadas de zeolita, o paladio, dependiendo el gas que se quiera separar. Con respecto a la captura de CO_2 se preparan materiales en forma de polvos a base de zeolita y sílice mesoporosa que a su vez se impregnan con cationes de tipo alcalino como son litio, sodio, etc. De forma tal que interactúen con el gas ácido (CO_2) y llevar a cabo la fisisorción o quimisorción dependiendo de la temperatura de captura, los procesos anteriores se realizan en una balanza termogravimétrica.

La conversión del CO_2 se ha estudiado por 2 rutas: catalítica y fotocatalítica. Por la primera ruta, se inició con la hidrogenación selectiva de CO_2 hacia metano (metanación o reacción de Sabatier) empleando nanopartículas de níquel soportadas en diversos materiales (alúmina, sílice y circonia). Se pretende extender el estudio hacia la obtención de metanol con el empleo de nanopartículas de cobre y soportes mixtos básicos, además de la reacción de Fischer-Tropsch hacia hidrocarburos mediante nanocompositos de cobalto y zeolitas.

Por la ruta fotocatalítica se sintetizaron nanocompositos tipo fosfato de plata/ferrita de zinc, con la idea de formar heterouniones tipo p-n y realizar la reacción con luz visible para la obtención de metano, metanol, entre otros. Además, se han estudiado sistemas fotocatalíticos tipo sulfuro de zinc decorado con nanopartículas de cobre, níquel o plata y la conversión del ZnS en ZnO nanoestructurado depositando las nanopartículas mencionadas, con el fin de obtener selectivamente metano, al reaccionar el CO_2 con el agua en medio básico (fotosíntesis artificial).

FIGURA 6. Esquema de sorción de CO_2 en un material poroso, adaptada de <<http://www.see.ed.ac.uk/research/IMP/images>> (izq.) y esquema de un sistema de permeación y separación de gases (der.).



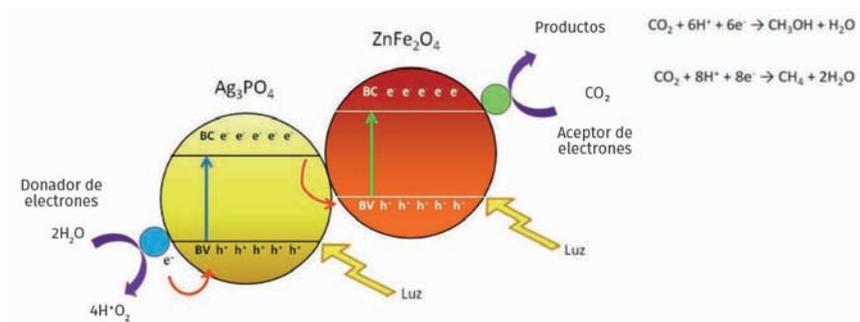
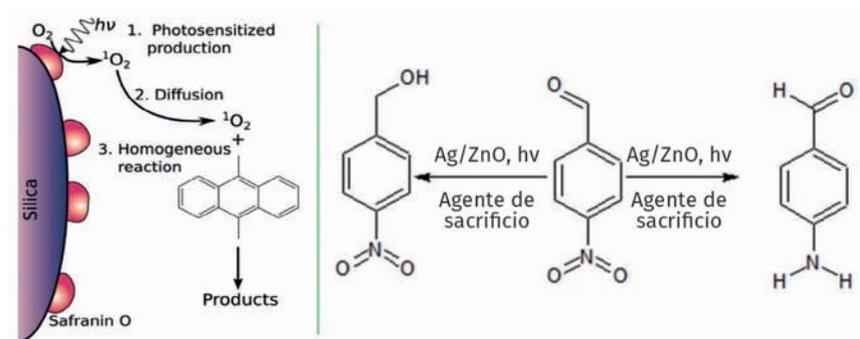


FIGURA 7. Diagrama conceptual que muestra la reducción fotocatalítica de CO_2 en presencia de agua mediante compositos $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /co-catalizadores (esferas verde y azul).

Síntesis de químicos finos

Este tema lo hemos estudiado empleando fotocatalizadores heterogéneos, principalmente titania nanoestructurada y decorada con metales nobles en la reducción selectiva de nitrobenzeno hacia anilina y de alcohol bencílico hacia benzaldehído, además de la oxidación selectiva de olefinas. Por otro lado, hemos estudiado reacciones de oxigenación selectiva de poliaromáticos mediante sílice sensibilizada con colorantes que al irradiarse con luz visible produce oxígeno singlete, que es la especie de oxígeno que se inserta en el compuesto orgánico. Actualmente, la investigación la dirigimos hacia la obtención de catalizadores plasmónicos (e.g. Ag/ZnO , Au/ZnS , entre otros) utilizando métodos fotoquímicos para el depósito de nanopartículas (1-2 nm) sobre diversos semiconductores y con aplicaciones en reacciones de fotorreducción, fotoxidación y fotopolimerización de compuestos orgánicos.

FIGURA 8. Diagramas conceptuales que muestran la oxigenación de un compuesto poliaromático (9, 10, DMA) mediante oxígeno singlete (izq.), y las rutas de reacción en la reducción/oxidación fotocatalítica de p-nitrofenol (der.).



Contribuciones y logros

A lo largo de los 35 años de actividades en catálisis heterogénea en la ESIQIE del IPN se han realizado proyectos de investigación básica y aplicada enfocados a las demandas de nuevos procesos en campos de la energía, industria química, medio ambiente, química verde, entre otros. Aunque la mayor parte de los proyectos realizados con financiamiento externo están orientados al sector público, se ha intentado la integración con el sector privado. La contribución a la generación de conocimiento científico y la formación de recursos humanos han sido la parte medular del grupo, adicionalmente a la difusión de nuestras investigaciones y las patentes otorgadas (figura 9).

Infraestructura

Desde su fundación en 1997, el LaCaMa se ha dividido en 3 áreas de trabajo: síntesis, caracterización y evaluación, en la figura10 se muestran algunos equipos representativos.

Perspectivas

Es bien conocida la importancia que tienen los catalizadores en la producción de combustibles, en el control ambiental y en la obtención de químicos finos. Quizás los ejemplos más notables sean la producción de gasolinas, el desarrollo de los convertidores catalíticos y la síntesis amoníaco, por mencionar los más relevantes. Lo anterior ha conducido al empleo de una gran variedad de catalizadores para la obtención de una gama de productos de uso cotidiano: fármacos, detergentes, fibras poliméricas, perfumes, combustibles, pinturas, lubricantes, etc. Por tal motivo, es importante resaltar que el 80-85% de los productos obtenidos por la industria química emplean un catalizador en alguna de las etapas del proceso.

FIGURA 9. Producción científica y formación de recursos humanos.





FIGURA 10. Infraestructura disponible en el LaCaMa.

FIGURA 11. Colaboraciones de la ESQIE-IPN con universidades y centros de investigación.



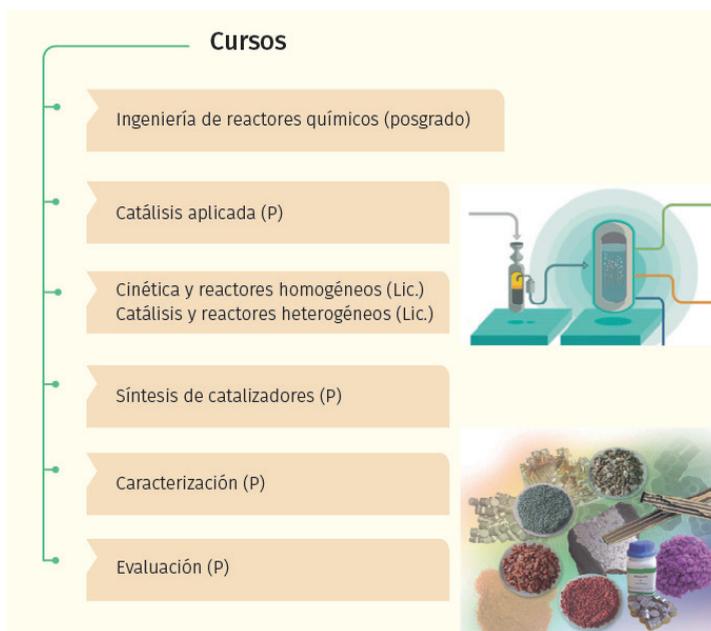


FIGURA 12. Cursos impartidos por el grupo de investigadores del Lacama.

En las últimas décadas, ante la necesidad de llevar a cabo las reacciones químicas de la manera más efectiva, es decir, con una elevada actividad, selectividad, estabilidad, bajo consumo energético, sin emisión de contaminantes, tiempos cortos de reacción y de la manera más económica, surge la necesidad de desarrollar nuevos “catalizadores a la medida” (*tailored catalysts*). Pensando en el futuro, tendremos que diseñar nanocatalizadores para atender las 3 grandes reacciones que podrían ser las más importantes para resolver problemas urgentes de la humanidad: la transformación del CO_2 en combustibles y/o químicos finos, la conversión del agua en hidrógeno/oxígeno y la reducción del nitrógeno a amoníaco (*nitrogen fixation*), evidentemente, bajo los conceptos arriba mencionados (*green chemistry*).

“La nanotecnología nos salvará de un colapso global” y “la nanotecnología es la revolución científica más importante del siglo XXI” (*vox populi*), nos conduce irremediablemente al desarrollo de nanocatalizadores, de materiales nanoporosos, de nanocompositos, por mencionar algunos. Sin lugar a dudas, una de las demostraciones más importantes de las aplicaciones de la nanociencia y la nanotecnología, fue en el área de catálisis, en la obtención de nanopartículas (5-20 nm) de metales nobles, mostrando una mayor actividad catalítica con la reducción en su tamaño y forma.

En la última década, se utiliza con mayor frecuencia el término nanocatálisis, el cual se define como el empleo de materiales nanoestructurados

que, eventualmente, presentarían una mayor actividad, selectividad y estabilidad, en comparación con materiales convencionales (sin tamaño nanométrico uniforme). Además, se arguye que los nanocatalizadores exhiben propiedades cuasihomogéneas y cuasiheterogéneas, lo que explicaría las mejores propiedades catalíticas con respecto a los catalizadores convencionales.

Por lo anterior expuesto, aun cuando la naturaleza no tenga prisa por realizar sus procesos cotidianos, nosotros tenemos que utilizar todos los avances teóricos y experimentales de la nanociencia, nanotecnología y ciencias afines (física-química-biología) para diseñar, comprender y escalar los nanomateriales potenciales para llevar a cabo las reacciones y/o procesos para el futuro, a partir de los reactantes CO_2 , H_2O , biomasa y N_2 , y que, desafortunadamente, no se pueden llevar a cabo sin la presencia de los preciados materiales a nanoescala.

A continuación se presenta una lista al azar de algunos temas candentes que podrían generar una sinergia de colaboración entre los grupos nacionales dedicados a la investigación en nanocatálisis:

- Síntesis orgánica mediante nanocatalizadores híbridos tipo óxidos de hierro-metales nobles.
- Síntesis directa de peróxido de hidrógeno utilizando oxígeno e hidrógeno como reactantes y nanocatalizadores de paladio.
- Reducción electrocatalítica del oxígeno mediante nanoestructuras tipo núcleo@coraza.
- Mineralización de contaminantes persistentes mediante nanocatalizadores utilizando las diferentes modalidades del proceso Fenton.
- Desarrollo de nanocatalizadores a base de sílice/silicatos/materiales microporosos (MOFs) aplicados en síntesis orgánica.
- Desarrollo de nanocompositos semiconductores para la degradación de contaminantes bajo luz visible.
- Desarrollo de nanocatalizadores para el acoplamiento de la foto-reducción del CO_2 con la foto-oxidación del agua (fotosíntesis artificial).
- Descomposición fotocatalítica del agua mediante luz visible/infrarroja.
- Estudio de fotocatalizadores plasmónicos (Ag, Au, Cu) en reacciones de síntesis orgánica.
- Desarrollo de nanoadsorbentes/nanocatalizadores para la captura y conversión del CO_2 .