

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la UNL para la
obtención del Grado Académico de:

DOCTOR EN INGENIERIA QUIMICA

En el campo de: **CATALISIS HETEROGENEA**

Título de la Tesis: **“Producción de Hidrógeno
a partir de materias primas renovables
derivadas de biomasa”**

Institución donde se realizó: INCAPE (UNL-CONICET)

Autor: Ing. HERNÁN ANTONIO DUARTE

Director: Dr. CARLOS RODOLFO APESTEGUÍA

Co Directora: Dra. MARIA EUGENIA SAD

A mis hijos, Juan, Cecilia y Joaquina

A la memoria de Florencia.

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias a muchas personas que me acompañaron, me alentaron y me enseñaron muchas cosas; por eso quiero expresar mi profundo agradecimiento a todos ellos. En primer lugar quiero agradecer a Desireé por ser mi compañera de vida, su compañía, cariño y aliento han sido fundamentales para mí.

También quiero expresar mi agradecimiento a mis directores Carlos y Eugenia por su compromiso y dedicación en mi formación. A todo el GICIC porque en mayor o menor medida todos colaboraron conmigo cuando fue necesario. A mis compañeros de trabajo Juan, Matías, Pablo Luggren, Pablo Nieres, Eduardo, Nico Vanoy, Alejandra, Mauro, Magda, Sol, Darío, Cristian y Charito que en todo este tiempo compartieron conmigo charlas, almuerzos, discusiones, mudanzas y tantas otras cosas que hicieron que el ambiente laboral fuera muy agradable.

El agradecimiento más profundo va para mi madre por ser un ejemplo de lucha aún en contra de muchas adversidades. A mis hermanos por su apoyo, paciencia y confianza. A todos mis sobrinos y sobrinas por su cariño.

A la familia Scelza por la amistad y el cariño que siempre me brindaron. A todos mis amigos.

Muchísimas Gracias a todos.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1	Introducción.....	I.1
I.2	Biomasa.....	I.3
I.3	Glicerol, Sorbitol y Xilitol.....	I.8
I.3.1	Glicerol.....	I.8
I.3.2	Sorbitol.....	I.9
I.3.3	Xilitol.....	I.11
I.4	Hidrógeno.....	I.12
I.4.1	Hidrógeno como combustible limpio.....	I.12
I.4.2	Procesos de obtención de H ₂	I.13
I.2.4.1	Electrólisis del agua.....	I.14
I.2.4.2	Gasificación de biomasa.....	I.14
I.2.4.3	Pirolisis.....	I.15
I.2.4.4	Reformado con vapor de agua.....	I.16
I.2.4.5	Reformado en fase acuosa.....	I.17
I.5	Objetivos.....	I.20
I.5.1	Producción de H ₂ mediante reformado de glicerol con vapor de agua.....	I.21
I.5.2	Producción de H ₂ mediante reformado en fase acuosa (APR).....	I.21
I.6	Referencias.....	I.23

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1	Introducción.....	II.1
II.2	Reformado con vapor de agua.....	II.1
II.2.1	Producción de H ₂ a partir de glicerol.....	II.1
II.2.2	Termodinámica de la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua.....	II.1
II.2.3	Condiciones de operación.....	II.4
II.2.4	Reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores basados en metales no nobles.....	II.5
II.2.5	Reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores basados en metales nobles.....	II.7
II.3	Reformado en fase acuosa (APR).....	II.11
II.3.1	Condiciones de operación en APR.....	II.14

II.3.2	Reformado en fase acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados simples.....	II.16
II.3.3	Reformado en fase acuosa (APR) de xilitol y sorbitol.....	II.19
II.4	Resumen.....	II.23
II.5	Referencias.....	II.25

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

III.1	Reactivos, soportes, drogas y gases empleados.....	III.1
III.2	Preparación de catalizadores.....	III.2
III.2.1	Descripción del equipo de calcinación.....	III.3
III.3	Técnicas empleadas para la caracterización de los soportes y catalizadores.....	III.5
III.3.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	III.5
III.3.1.1	Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X.....	III.5
III.3.1.2	Condiciones experimentales.....	III.7
III.3.2	Determinación del área superficial específica.....	III.7
III.3.2.1	Método BET (Brunauer, Emmet y Teller).....	III.7
III.3.2.2	Condiciones experimentales.....	III.10
III.3.3	Espectroscopía de Absorción Atómica.....	III.11
III.3.3.1	Ley de Beer.....	III.11
III.3.3.2	Fundamento del Análisis por Absorción Atómica.....	III.12
III.3.3.3	Condiciones experimentales.....	III.13
III.3.4	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).....	III.13
III.3.4.1	Generalidades.....	III.13
III.3.4.2	Condiciones experimentales para el ICP-AES.....	III.17
III.3.5	Quimisorción de hidrógeno.....	III.17
III.3.5.1	Descripción de la técnica.....	III.17
III.3.5.2	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III.19
III.3.6	Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH ₃).....	III.23
III.3.6.1	Descripción del equipo de TPD de NH ₃	III.23
III.3.6.2	Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	III.24

III.3.7	Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD de CO ₂):	
	Determinación del número de sitios básicos superficiales.....	III.29
III.3.7.1	Descripción del equipo de TPD de CO ₂	III.29
III.3.7.2	Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	III.31
III.3.8	Espectroscopía IR.....	III.34
III.3.8.1	Generalidades de la técnica.....	III.34
III.3.8.2	Espectroscopia IR empleando piridina como molécula sonda.....	III.35
III.3.8.3	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III.37
III.4	Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción.....	III.38
III.4.1	Técnica de oxidación a temperatura programada (TPO).....	III.38
III.4.2	Parte experimental de la técnica de TPO.....	III.38
III.5	Equipos empleados para ensayos catalíticos.....	III.41
III.5.1	Descripción del equipo de reacción de reformado de glicerol con vapor de agua.....	III.41
III.5.2	Descripción del equipo de reacción de reformado en fase acuosa (APR).....	III.44
III.6	Referencias.....	III.47

CAPÍTULO IV: PUESTA EN MARCHA DE LAS REACCIONES

IV.1	Reformado con vapor de agua.....	IV.1
IV.1.1	Selección de las condiciones de reacción.....	IV.1
IV.1.2	Análisis de la fase gaseosa.....	IV.3
IV.1.3	Análisis de la fase líquida.....	IV.5
IV.1.4	Ensayos sin catalizador.....	IV.7
IV.1.5	Estudio de la existencia de limitaciones difusionales.....	IV.8
IV.1.6	Reproducibilidad de los resultados catalíticos.....	IV.11
IV.2	Reformado en fase acuosa (APR).....	IV.12
IV.2.1	Selección de las condiciones de reacción.....	IV.12
IV.2.2	Análisis de la fase gaseosa.....	IV.14
IV.2.3	Análisis de la fase líquida.....	IV.17

IV.2.4	Ensayos sin catalizador.....	IV.20
IV.2.5	Estudio de la existencia de limitaciones a la transferencia de masa externas e internas.....	IV.21
IV.2.6	Estudio de la existencia de limitaciones a la transferencia de calor externas e internas.....	IV.23
IV.2.7	Reproducibilidad de los resultados catalíticos.....	IV.25
IV.3	Resumen.....	IV.27
IV.4	Referencias.....	IV.28

CAPÍTULO V: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE GLICEROL CON VAPOR DE AGUA

V.1	Introducción.....	V.1
V.1.1	Reformado de glicerol con vapor de agua.....	V.1
V.1.2	Condiciones operativas.....	V.2
V.1.3	Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.....	V.3
V.2	Selección y Preparación de catalizadores.....	V.6
V.2.1	Preparación de catalizadores.....	V.7
V.2.1.1	Catalizadores para el reformado de glicerol con vapor....	V.7
V.2.1.1.a	Acondicionamiento y/o preparación el soporte.....	V.8
V.2.1.1.b	Determinación experimental del volumen de mojado de cada soporte e impregnación de los mismos.....	V.9
V.2.1.2	Catalizadores para Water Gas Shift.....	V.12
V.2.1.2.a	Método de preparación de la ZrO ₂	V.13
V.2.1.2.b	Preparación de los catalizadores para WGS.....	V.13
V.3	Caracterización de catalizadores.....	V.14
V.3.1	Determinación del área superficial específica.....	V.14
V.3.2	Determinación del contenido de Pt y de la dispersión metálica.....	V.15
V.3.3	Medición de acidez y basicidad superficiales para los catalizadores empleados en la reacción de reformado con vapor.....	V.16
V.4	Ensayos de actividad catalítica.....	V.18
V.4.1	Influencia de la temperatura de reacción.....	V.18
V.4.2	Estudio del efecto de la naturaleza del soporte.....	V.21

V.4.3	Estudio de la formación de depósitos carbonosos y desactivación de los catalizadores.....	V.25
V.4.4	Optimización de la producción de H ₂ a partir de glicerol por reformado con vapor de agua.....	V.30
V.4.4.1	Estudio de reacción de Water Gas Shift.....	V.31
V.4.4.2	Implementación de un sistema de reacción de doble lecho catalítico.....	V.33
V.5	Conclusiones.....	V.36
V.6	Referencias.....	V.38
CAPÍTULO VI: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE SORBITOL		
VI.1	Introducción.....	VI.1
VI.1.1	APR de sorbitol.....	VI.1
VI.1.2	Condiciones operativas.....	VI.3
VI.1.3	Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.....	VI.4
VI.2	Selección y Preparación de catalizadores.....	VI.7
VI.2.1	Caracterización de los soportes utilizados.....	VI.8
VI.2.1.1	Determinación del área superficial específica de soportes.....	VI.8
VI.2.1.2	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃).....	VI.9
VI.2.1.3	Espectro infrarrojo de piridina adsorbida.....	VI.10
VI.2.2	Preparación de catalizadores.....	VI.11
VI.3	Caracterización de catalizadores.....	VI.12
VI.3.1	Determinación del área superficial específica y dispersión metálica..	VI.12
VI.3.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	VI.14
VI.4	Ensayos de actividad catalítica.....	VI.14
VI.4.1	Comparación de distintos catalizadores en APR de sorbitol.....	VI.14
VI.4.2	Influencia de la velocidad espacial en la producción de H ₂ mediante APR de sorbitol.....	VI.18
VI.4.3	Análisis de la composición de la fase gas obtenida.....	VI.25

VI.4.4	Estudio del efecto de la carga metálica sobre la productividad de H ₂ .	VI.28
VI.4.5	Efecto de la concentración de sorbitol sobre la productividad de H ₂ .	VI.31
VI.5	Análisis del contenido de depósitos carbonosos de los catalizadores empleados en reacción.....	VI.34
VI.6	Conclusiones.....	VI.36
VI.7	Referencias.....	VI.38

CAPÍTULO VII: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE XILITOL

VII.1	Introducción.....	VII.1
VII.1.1	Reformado en fase acuosa de xilitol.....	VII.2
VII.1.2	Condiciones operativas.....	VII.4
VII.1.3	Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.....	VII.6
VII.2	Selección y Preparación de catalizadores.....	VII.8
VII.3	Ensayos de actividad catalítica.....	VII.9
VII.3.1	Experiencias de APR de xilitol con catalizadores de distinta carga metálica de larga duración.....	VII.9
VII.3.2	Influencia de la velocidad espacial en APR de xilitol.....	VII.11
VII.3.3	Análisis de la composición de la fase gas obtenida.....	VII.19
VII.3.4	Análisis de la fase líquida obtenida en APR de xilitol.....	VII.23
VII.3.5	Estudio del efecto de la carga de Pt sobre la productividad de H ₂ .	VII.26
VII.3.6	APR de soluciones con distintas concentraciones de xilitol.....	VII.30
VII.4	Comparación de productividad entre reformado con vapor de agua y APR.....	VII.32
VII.5	Conclusiones.....	VII.34
VII.6	Referencias.....	VII.36

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

VIII.1	Conclusiones.....	VIII.1
VIII.2	Tareas futuras.....	VIII.6

RESUMEN

En la presente Tesis se estudió la producción selectiva de hidrógeno a partir de compuestos oxigenados derivados de biomasa. La mayor parte del H₂ se produce actualmente por reformado de combustibles fósiles, lo cual genera emisiones de gases de efecto invernadero. Con el objetivo de desarrollar tecnologías de producción de H₂ que sean amigables con el medio ambiente se estudiaron particularmente dos procesos catalíticos:

-Reformado de glicerol con vapor de agua.

-Reformado en fase acuosa de polioles (xilitol y sorbitol).

Para el reformado de glicerol con vapor de agua se emplearon catalizadores de Pt soportado sobre soportes de distinta naturaleza, la producción de H₂ mostró una dependencia con las propiedades ácido-base de los soportes utilizados, los catalizadores con menor densidad de sitios ácidos resultaron más activos, selectivos y estables. Se evaluó también la influencia de la temperatura de reacción sobre la producción de H₂. A los fines de optimizar la producción de H₂ en el reformado de glicerol, en este capítulo se ensayó un sistema de doble lecho catalítico consistente en un lecho superior de Pt(0.5%)/SiO₂ y un lecho inferior de Pt(0.5%)/TiO₂. Este último catalizador es altamente activo en la reacción de WGS y permite disminuir el contenido de CO y aumentar la producción de H₂.

En el reformado en fase acuosa se estudió la influencia de las distintas condiciones de reacción sobre la producción de H₂ empleando catalizadores de Pt a 498 K y 29.3 bar. Mediante APR de polioles se obtuvo una fase gaseosa rica en H₂ en un reactor de una sola

etapa. La actividad de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ en el reformado de sorbitol en fase acuosa depende del contenido de platino. Empleando catalizadores con mayor carga de Pt (1.50 y 2.77 %) se alcanzan los valores más altos de conversión total y conversión a productos gaseosos. El rendimiento a H₂ aumenta cuando disminuye la velocidad espacial. Los catalizadores con mayor contenido de Pt muestran mejores rendimientos a H₂. En APR de sorbitol se encontró que la velocidad espacial óptima es 1.8 h⁻¹. La productividad de H₂ mediante APR de polioles empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃ está fuertemente influenciada por la concentración de Pt en la superficie del catalizador. Sin embargo para concentraciones de Pt superficial mayores a 50 μmol/g_{cat} este efecto se atenúa, lo cual significa que a determinadas cargas de metal se consigue un valor máximo, y un aumento adicional del contenido de metal no repercutió en la productividad de H₂. La productividad aumentó con el aumento de la concentración de polirol en la alimentación (y por consiguiente de la velocidad espacial).

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

ÍNDICE

I.1	Introducción.....	I.1
I.2	Biomasa.....	I.3
I.3	Glicerol, Sorbitol y Xilitol.....	I.8
I.3.1	Glicerol.....	I.8
I.3.2	Sorbitol.....	I.9
I.3.3	Xilitol.....	I.11
I.4	Hidrógeno.....	I.12
I.4.1	Hidrógeno como combustible limpio.....	I.12
I.4.2	Procesos de obtención de H ₂	I.13
I.2.4.1	Electrólisis del agua.....	I.14
I.2.4.2	Gasificación de biomasa.....	I.14
I.2.4.3	Pirolisis.....	I.15
I.2.4.4	Reformado con vapor de agua.....	I.16
I.2.4.5	Reformado en fase acuosa.....	I.17
I.5	Objetivos.....	I.20
I.5.1	Producción de H ₂ mediante reformado de glicerol con vapor de agua.....	I.21
I.5.2	Producción de H ₂ mediante reformado en fase acuosa (APR).....	I.21
I.6	Referencias.....	I.23

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 Introducción

En los últimos años la producción y utilización de la energía ha sido motivo de debate llegándose a la conclusión de que el modelo actual no es sustentable. En la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático realizada en París en 2015, representantes de 195 países se pusieron de acuerdo en lograr que las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero alcancen su punto máximo lo antes posible, de manera que la temperatura media en la Tierra a final de siglo no se eleve más de 1.5 °C respecto a los niveles preindustriales. Esta Convención aprobó financiamiento por 100000 millones de dólares anuales por parte de las naciones desarrolladas destinados a promover la reducción de las emisiones.

La matriz energética de Argentina se caracteriza por una fuerte incidencia de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) alcanzando en 2011 un 87%, superando la media mundial, donde la participación de los combustibles fósiles llega a 78%. En nuestro país la extracción de hidrocarburos descendió en los últimos años, mientras que la demanda ha seguido aumentando, generando la necesidad de importar gas natural. Estas importaciones fueron creciendo con el paso del tiempo y de esta manera, Argentina perdió la capacidad de “autoabastecimiento energético” a partir del año 2010. Este desequilibrio originó importantes problemas al sector energético requiriendo fuertes subsidios (55000 millones de pesos en 2012), afectando seriamente la situación económica del país. Las alternativas para superar estos problemas están enfocadas en el desarrollo de combustibles fósiles no convencionales (shale-oil y shale-gas) particularmente en la

provincia de Neuquén. Según estimaciones Argentina ocupa el segundo lugar a nivel mundial en cantidad de reservas de shale-gas y el cuarto en shale-oil [1]. Sin embargo, la utilización de estos recursos implica grandes inversiones en exploración y extracción y aun así se trata de recursos no renovables y su combustión genera emisiones de gases de efecto invernadero.

En la actualidad existe una sobreoferta de petróleo en el mercado mundial, lo cual disminuye su precio; sin embargo las enormes variaciones en el costo generan inestabilidad en la economía y por otro lado se sabe que la utilización de estos combustibles generará problemas ambientales serios en el futuro. Si se toma en cuenta la urgencia por frenar el cambio climático mediante la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (en particular CO_2), y la necesidad de asegurar la existencia de fuentes de energía confiables y abundantes para el funcionamiento de la economía (amenazada por las fluctuaciones en el precio del barril de petróleo crudo), se llega a un estado actual de toma de conciencia respecto de que en el futuro no se puede depender del petróleo como principal fuente de energía y productos químicos. En este escenario surge la necesidad de desarrollar energías alternativas provenientes de recursos naturales renovables, para hacerlas económicamente competitivas e integrarlas gradualmente al sistema energético como parte de un plan a largo plazo.

Las alternativas existentes son:

- Energía nuclear
- Energía solar
- Energía eólica

- Biomasa

En esta Tesis se abordarán opciones para el aprovechamiento de la biomasa como fuente de recursos que se puedan transformar finalmente en energía.

I.2 Biomasa

La biomasa (todo material orgánico que proviene de plantas o animales) ofrece un alto potencial como materia prima sustentable ya que se produce en grandes cantidades en nuestra región y en el mundo; por lo tanto, es de gran interés encontrar procesos viables que permitan obtener productos de mayor valor agregado y/o combustibles a partir de ella. Los recursos de biomasa incluyen los residuos agrícolas y forestales, residuos sólidos municipales, residuos industriales y cultivos. La biomasa ha sido el primer combustible empleado por el hombre y el principal hasta la revolución industrial. Se utilizaba para cocinar, calefaccionar, fabricar utensilios de cerámica y metales y posteriormente para alimentar las máquinas de vapor. A partir de mediados del siglo XVIII se empezaron a utilizar otras fuentes energéticas, con un mayor poder calorífico y el uso de la biomasa fue bajando hasta mínimos históricos que coincidieron con el uso masivo de los derivados del petróleo. A pesar de ello, la biomasa aún continúa jugando un papel destacado como fuente de energía en diferentes aplicaciones industriales y domésticas, y es considerada una atractiva opción de futuro, que podría sustituir a los recursos fósiles, por su carácter renovable y poco contaminante. Como fuente de energía presenta una enorme versatilidad, permitiendo obtener mediante diferentes procedimientos tanto combustibles sólidos como líquidos o gaseosos, denominados en general biocombustibles como se muestra en la Figura I.1. La energía que se puede obtener de la biomasa proviene de la luz solar, la cual gracias

al proceso de fotosíntesis, es aprovechada por las plantas verdes mediante reacciones químicas en las células, las que toman CO_2 del aire y lo transforman en compuestos orgánicos. Cabe destacar que el aprovechamiento energético de la biomasa no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance de emisiones de CO_2 a la atmósfera es neutro. En efecto, el CO_2 generado en el procesamiento de la biomasa es el que fue previamente absorbido mediante fotosíntesis por las plantas durante su crecimiento y, por lo tanto, no aumenta la cantidad de CO_2 presente en la atmósfera.

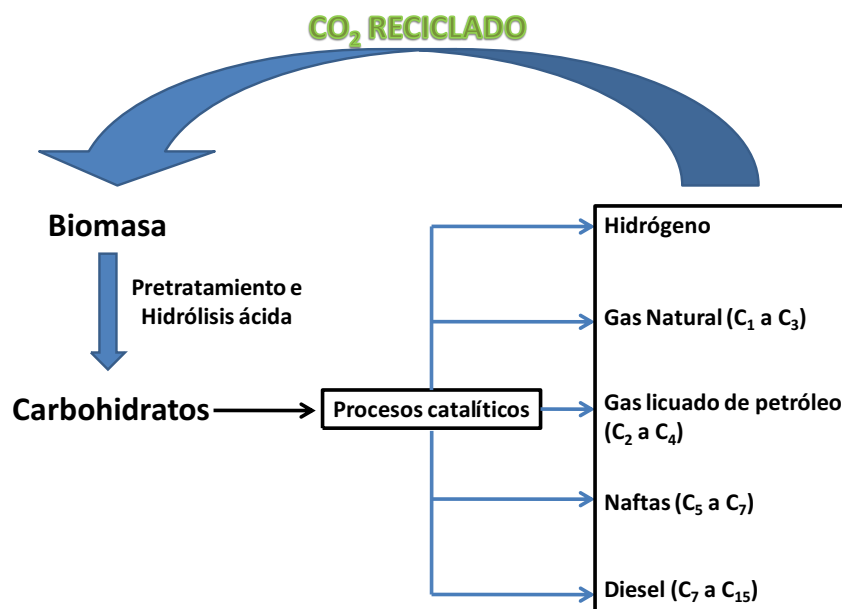


Figura I.1. Esquema de procesamiento de Biomasa hacia biocombustibles. Extraído de [2]

Los cultivos de alimentos también se pueden usar para producir combustibles por ejemplo, biodiesel (a partir de aceites vegetales), biomateriales (por ejemplo, ácido poliláctico a partir del maíz) y productos químicos (por ejemplo, polioles de trigo). Sin embargo, en la actualidad está siendo ampliamente reconocido por los gobiernos y los

científicos que los materiales de desecho y lignocelulósicos (por ejemplo, madera, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar) ofrecen una oportunidad mucho mejor, ya que evitan la competencia con el sector de la alimentación y, habitualmente, no requieren tanta tierra y fertilizantes para crecer. De hecho, sólo el 3% de los 170 mil millones de toneladas de biomasa producidos anualmente por la fotosíntesis actualmente está siendo cultivada, cosechada y usada (aplicaciones alimentarias y no alimentarias) [3].

La biomasa lignocelulósica está constituida, en general, por tres polímeros estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina. Contiene además una serie de compuestos de bajo peso molecular solubles en agua (fracción hidrosoluble) y solventes orgánicos denominados extraíbles. También presenta pequeños contenidos de proteínas y sales minerales. La celulosa es un polímero lineal de D-glucosa unida por enlace 1,4- β -glucosídico y comprende entre 30 y 50% del total de la biomasa, las cadenas de celulosa se agrupan formando fibras paralelas de 10 a 25 nm de espesor. La hemicelulosa consiste en un grupo heterogéneo de polisacáridos ramificados (copolímeros de monómeros de glucosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa, y ácido glucurónico); la hemicelulosa rodea las fibras de celulosa y es un vínculo entre la celulosa y la lignina; aproximadamente 20 a 30 % de la biomasa es hemicelulosa.

La lignina está formada por polímeros tridimensionales complejos de diferentes unidades de fenilpropano unidos por enlaces éter y carbono-carbono. La lignina constituye alrededor de 13 a 25% de la biomasa, se concentra entre las capas externas de las fibras y les confiere rigidez [4]. En la Tabla I.1 se muestra la composición de diferentes recursos lignocelulósicos que pueden encontrarse en Argentina.

Tabla I.1. Composición de distintos recursos lignocelulósicos

Fuente	Celulosa (%)	Hemicelulosa(%)	Lignina(%)
Madera (eucalipto) [5]	48	27	13
Bagazo de caña [5]	35	25	23
Rastrojo de maíz [5]	36	23	17
Paja de trigo [5]	33	23	17
Paja de cebada [6]	40	28	20
Cáscara de arroz [7]	39	20	14

La celulosa puede ser utilizada para la producción de glucosa, la cual puede ser hidrogenada para obtener sorbitol [8]. El alto contenido de xilanos en la hemicelulosa hace que esta fuente sea atractiva para la obtención de xilosa y, luego mediante hidrogenación de este azúcar, producir xilitol [9]. A partir de lignina se pueden obtener una amplia variedad de compuestos fenólicos como guaiacol, eugenol, syringol entre otros, los cuales pueden ser utilizados como moléculas plataforma para obtener compuestos con alto valor agregado o combustibles. En la Figura I.2 se observa un esquema simplificado de la obtención de derivados de biomasa.

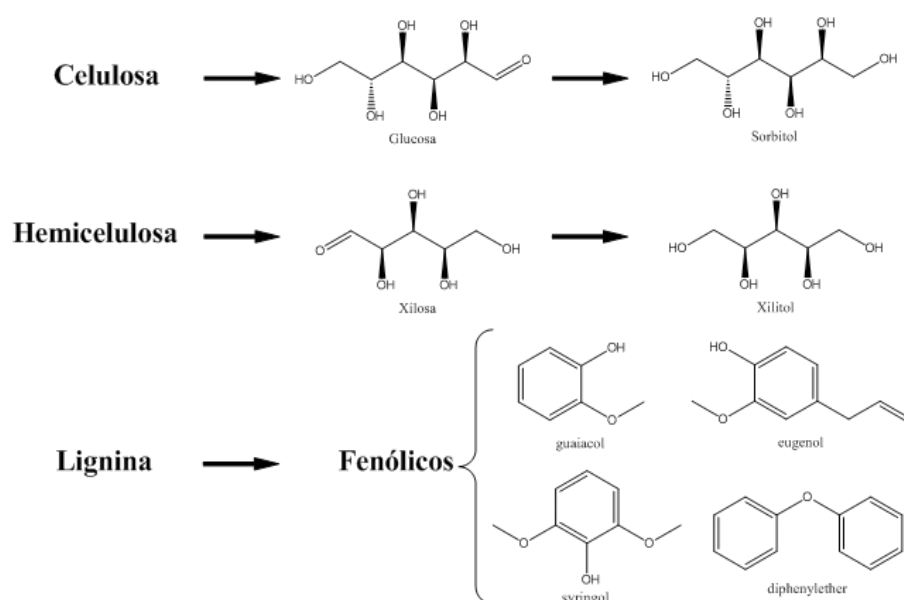


Figura I.2. Esquema de obtención de derivados de biomasa

Tal como ya mencionamos, a partir de biomasa o derivados de ella se pueden obtener diferentes tipos de combustibles entre los cuales se encuentra el H₂, en el cual centraremos nuestro estudio.

En 2004 el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) publicó un informe estableciendo un grupo de 15 compuestos derivados de biomasa que deben utilizarse como moléculas plataformas (o building blocks) para la producción de combustibles y productos químicos [10]. En la Tabla I.2 se muestra una lista de estos compuestos.

Para elaborar este listado de compuestos se tuvieron en cuenta factores tales como los procesos conocidos, la economía, la viabilidad industrial, tamaño de los mercados y la capacidad de un compuesto para servir como una plataforma para la producción de otros compuestos de importancia. Como se pudo observar glicerol, xilitol y sorbitol están incluidos en este grupo y por esto fueron tomados como materia prima en este trabajo.

Tabla I.2. Compuestos identificados como moléculas plataforma

Ácido succínico, Ácido fumárico, Ácido málico
Ácido furano 2,5 dicarboxílico
Ácido 3-Hidroxipropanoico
Ácido Aspártico
Ácido Glucárico
Ácido Glutámico
Ácido Itacónico
Ácido Levulinico
3-Hidroxibutirolactona
Glicerol, Xilitol y Sorbitol

I.3 Glicerol, Sorbitol y Xilitol.

Tanto el glicerol ($C_3H_8O_3$), como el xilitol ($C_5H_{12}O_5$) y el sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) son polioles (compuestos oxigenados) que tienen una relación C:O de 1. En la Tabla I.3 se muestran algunas de sus propiedades físicas. Como se observa, glicerol es líquido a temperatura ambiente mientras xilitol y sorbitol son sólidos a la misma temperatura.

Tabla I.3. Propiedades físicas de compuestos derivados de biomasa			
	Glicerol	Xilitol	Sorbitol
Masa Molar (g/mol)	92.09	152.15	182.17
Densidad (Kg/m ³)	1260	1520	1489
Punto de fusión (K)	291	365	361-375
Punto de ebullición (K)	563	489	569

A continuación se analizan con mayor detalle cada uno de estos compuestos, su relevancia y la conveniencia de utilizarlos como materiales de partida para la producción de hidrógeno.

I.3.1. Glicerol.

Este polirol es un compuesto muy utilizado en la industria de los alimentos, cosmética y farmacéutica. El glicerol se obtiene de la biomasa como subproducto de la industria del biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos). Por cada tonelada de biodiesel que se produce, se generan 100 kg de glicerol. Debido al crecimiento de la industria de biodiesel en todo el mundo y en particular en nuestro país, existe un gran excedente de glicerol en el mercado, lo cual disminuye drásticamente el precio. El valor actual de mercado es de 0.6-0.9 dólares por kg de glicerol puro y 0.10-0.20 por kg de glicerol crudo

(80% de pureza) [11]. Se prevé que en 2020 la producción mundial de glicerol llegará a 41.9 mil millones de litros. Por lo tanto, la eliminación de glicerol y/o su utilización se han convertido en un problema grave y un pasivo financiero y ambiental para la industria del biodiesel. La utilización económica de glicerol para producir compuestos de mayor valor agregado son de vital importancia para la sostenibilidad de la industria del biodiesel. Se han realizado investigaciones para la conversión de glicerol a diferentes productos químicos de mayor valor tales como; 1,3-propanodiol [12], 1,2-propanodiol [13], acroleína [14], hidrógeno [15], propilenglicol [16], glicerol carbonato [17] entre otras aplicaciones. El glicerol crudo sin embargo, tiene una pureza entre 15-80% y contiene gran cantidad de contaminantes tales como agua, metanol, jabón, ácidos grasos libres (AGL), sales y reactivos no utilizados. También se encuentra restos de catalizador que le dan a la solución un pH por encima de 10. La presencia de estos contaminantes genera importantes problemas para lograr la utilización del glicerol como fuente renovable de combustibles y productos químicos, haciendo necesaria la purificación previa del glicerol crudo.

I.3.2. Sorbitol

El sorbitol es un poliol de 6 carbonos ($C_6H_{14}O_6$) de amplia disponibilidad y versatilidad en cuanto a su utilización. Posee un poder edulcorante equivalente al 60% del poder edulcorante de la sacarosa, es humectante y no cariogénico y por eso es usado en alimentos (caramelos, gomas de mascar, productos de panadería y postre lácteos, cremas dentales, enjuagues bucales, etc.). También es usado en cremas para la piel, como un suplente para la glicerina (ya que es física y químicamente similar, mantiene la humedad), desodorantes, cremas para afeitar y después de afeitar y otros productos cosméticos. Se

utiliza también en la industria farmacéutica en jarabes, comprimidos etc. Sin embargo, el mayor potencial del sorbitol es como precursor de otros compuestos químicos de mayor valor, por ejemplo la síntesis de Ácido L-ascórbico, síntesis de ácido láctico (condiciones hidrotermales alcalinas). Por doble deshidratación de sorbitol se obtiene la isosorbida, que tiene aplicaciones en cosméticos, biomedicina, y materiales poliméricos debido a su estructura molecular rígida y centros quirales [18]. El sorbitol es encontrado en forma natural en estado libre en muchas frutas como manzanas, peras, ciruelas, entre otras y se ha aislado de ciertas plantas. Actualmente es producido por vías químicas y biotecnológicas pero el método de obtención más usado a nivel industrial es por medio de hidrogenación catalítica de glucosa que es el azúcar más abundante en la naturaleza, más utilizada y por lo tanto la de menor valor.

La mayor parte del sorbitol (80 %) se produce mediante proceso discontinuo de hidrogenación de glucosa (solución acuosa 50% p/p) [19]. El catalizador empleado generalmente es Ni-Raney promovido con Mo (3-6 % p/p), el pH entre 5 y 6, temperatura de 390-420 K y presión de 70 bar. El tiempo de reacción es de 2-4 h. El principal problema de producir sorbitol mediante un sistema continuo es la transferencia de hidrógeno debido a que este gas es poco soluble en agua. La producción mundial de sorbitol supera el millón de toneladas anuales y la principal productora de sorbitol a nivel mundial es la empresa Roquette Freres [19].

Davda et al. [20] reportaron que se produce hidrógeno con mayor selectividad y rendimiento cuando se combina un reactor de hidrogenación de glucosa (para obtener sorbitol) con un reactor posterior de reformado de sorbitol en comparación con el reformado directo de glucosa (incremento de 290% de rendimiento de H₂).

I.3.3. Xilitol

El xilitol es un poliol de cinco átomos de carbono que puede ser encontrado en cantidades pequeñas, por ejemplo en frutas y vegetales; industrialmente, se produce por hidrogenación catalítica de la xilosa. El xilitol tiene casi el mismo poder edulcorante que la sacarosa, pero posee un contenido calórico de 2.4 kcal/g comparado con 4 kcal/g de la sacarosa; tiene un calor de disolución negativo por lo que origina una sensación refrescante cuando es consumido oralmente, además es soluble en agua. Debido a sus efectos benéficos, el xilitol se ha convertido en un edulcorante usado mundialmente (por ejemplo en gomas de mascar, pastillas, dulces y pastas dentales). La producción mundial de xilitol es de 70000 a 80000 toneladas por año con un valor en el mercado de 340 millones de dólares (entre 4-5 dólares por kg.) [21].

El proceso de obtención de xilitol [22,23,24] comienza con la producción de xilosa a partir de xilanos (polisacáridos que se encuentra en la hemicelulosa) por hidrólisis catalizada por ácidos minerales. Los xilanos representan entre 11 y 35% en peso (en base seca) de la biomasa lignocelulósica proveniente por ejemplo de maderas y residuos agrícolas (mazorca de maíz, paja de trigo, cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar entre otros). La estructura abierta y no cristalina de los xilanos permite una difusión fácil de los iones H^+ (catalizadores de la reacción de hidrólisis) en la matriz de polímero, lo que favorece la reacción de hidrólisis. Sin embargo, la hemicelulosa contiene polímeros diferentes y el hidrolizado por lo general contiene una variedad de azúcares (glucosa, arabinosa, mannososa y galactosa) en proporciones que dependen de la materia prima y las condiciones operativas. Cuando es necesario xilosa pura, se requieren procesos de purificación que son costosos y por eso cada vez más esfuerzos se dirigen a la producción de

xilitol por vía biotecnológica [25,26]. Después de la purificación y en presencia de catalizadores metálicos (Raney-Ni), la xilosa se puede emplear para la producción de xilitol por hidrogenación a temperaturas que varían entre 350-420 K y presiones de hidrógeno de hasta 50 bar. La solución producida en la etapa de hidrogenación requiere procesamiento adicional (separación cromatográfica, concentración por evaporación y cristalización) para obtener xilitol puro. Aproximadamente el 50-60% de la xilosa inicial se convierte en xilitol. Aunque el proceso es similar al que se utiliza para producir sorbitol, el costo de producción de xilitol es mucho mayor debido a que la luego de la hidrólisis la xilosa requiere purificación mientras que la glucosa puede obtenerse a partir de almidón en concentraciones más altas con altos rendimientos y con alta pureza bajo condiciones de hidrólisis más suaves; a su vez el producto de hidrogenación también necesita costosos procesos de purificación. Sin embargo, si se eliminan las etapas de purificación y concentración, se obtiene una solución acuosa, de polioles de 5 y 6 carbonos (xilitol y sorbitol entre otros), que puede ser reformada mediante APR para producir H₂ selectivamente con una materia mucho más barata.

I.4 Hidrógeno

I.4.1 Hidrógeno como combustible limpio

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, sino formando parte de compuestos tales como agua, hidrocarburos, alcoholes, etc. Para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos, por ejemplo, es necesario el aporte de energía para romper dichas moléculas. Posteriormente, durante el consumo de H₂ para producir energía, se libera agua, sin producir ninguna otra emisión. Por ello, se considera que el hidrógeno puede ser el

vector energético del futuro y su uso es una opción muy atractiva para reducir las emisiones ambientales. Durante la crisis del petróleo de 1970 la idea de un sistema basado en el uso de hidrógeno como fuente de energía se planteó fuertemente, aunque nunca llegó a implementarse [27].

El H₂ como combustible puede ser utilizado tanto para el sector del transporte como para la generación estática de energía (industrial o doméstica), y posee un muy alto poder calorífico por unidad de masa (poder calorífico inferior 120 MJ/kg). Comparado con otros combustibles, 1 kg de H₂ genera la misma cantidad de energía que, 2.78 kg de nafta, 2.80 kg de gasoil, 2.40 kg de metano y 6.09 kg de metanol. Desde el punto de vista de la eficiencia energética, es preferible su uso para generar electricidad a través de celdas de combustible, frente a su combustión directa en quemadores o en motores de combustión interna.

Además del uso energético, el H₂ posee una variedad de aplicaciones en las industrias química, de alimentos, de materiales, electrónica, en refinerías, etc. Por ejemplo: síntesis de amoníaco, hidrogenación y purificación de cortes en refinería, hidrogenación de aceites vegetales, hidrogenación de aceites no comestibles para saponificación, síntesis orgánica e inorgánica, procesamiento de metales (reducción, tratamientos superficiales, etc.), combustible aeroespacial, soldaduras de alta temperatura, producción de semiconductores, tratamiento de aguas entre otras.

I.4.2. Procesos de obtención de H₂

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno industrial se obtiene a partir de materias primas fósiles, principalmente por reformado de

combustibles fósiles con vapor de agua [28]. El mundo entero produce, almacena, transporta y usa 550 mil millones de metros cúbicos por año provenientes en casi un 48% del reformado de gas natural, 30% del petróleo, y el 18% del carbón. El proceso de reformado se conduce a alta temperatura (1000 ~ 1300 K) bajo presión de 3-25 bar en presencia de un catalizador para producir una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, y una cantidad relativamente pequeña de dióxido de carbono. La reacción es fuertemente endotérmica, por lo que es necesario un aporte suplementario de calor para que tenga lugar la reacción.

A continuación se hace un breve resumen de las tecnologías más estudiadas en la actualidad para la producción de H₂:

I.4.2.1. Electrólisis del agua

Un proceso alternativo que actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno es mediante electrolisis del agua. Consiste en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. Este es el proceso más adecuado en términos medioambientales, ya que no produce emisiones de CO₂. Sin embargo, dependiendo de la forma de generación de la electricidad necesaria para producir la electrolisis, se podría contribuir al calentamiento global por emisión de CO₂. Para evitar este hecho, la energía eléctrica debe ser generada a partir de fuentes de energía no fósiles que cumplan las elevadas necesidades energéticas, como la energía solar, eólica o hidráulica. La principal desventaja de esta tecnología es el precio elevado de la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo la electrolisis.

I.4.2.2. Gasificación de biomasa

Se denomina gasificación de biomasa a un conjunto de reacciones termo-químicas que se produce en un ambiente pobre en oxígeno, y que da como resultado la transformación de un sólido (biomasa) en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera, en una turbina o en un motor, tras ser debidamente acondicionados. En el proceso de gasificación, la celulosa, por ejemplo, se transforma en hidrocarburos livianos, monóxido de carbono e hidrógeno (la mezcla de estos dos últimos compuestos se denomina usualmente gas de síntesis). La gasificación de biomasa es actualmente uno de los métodos más estudiado de producción de hidrógeno a partir de una fuente renovable. Además, como biomasa a tratar se puede utilizar desechos o residuos agrícolas o urbanos lo que permite reducir el costo de producción. La principal desventaja de este procedimiento es la elevada temperatura necesaria (900-1100 K) [29,30,31,32]

I.4.2.3. Pirolisis

La pirolisis es la descomposición térmica rápida de la materia orgánica en ausencia de oxígeno para obtener combustibles líquidos. Los compuestos orgánicos tratados de esta forma se descomponen en gases, compuestos oxigenados condensables y un residuo carbonoso denominado coque. Todos estos productos generados mediante pirolisis pueden aprovecharse de diferentes maneras. Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno interesa controlar las condiciones de reacción de pirolisis para que se produzca una mayor proporción de productos gaseosos, en particular gas de síntesis que posteriormente pueda ser acondicionado mediante la reacción de Water Gas Shift (WGS) y un proceso de purificación para obtener mayor cantidad de H₂. Las desventajas de este método es el bajo

poder calorífico de la mezcla gaseosa generada y la importante proporción de biomasa que se pierde por carbonización [33,34,35,36].

I.4.2.4. Reformado con vapor de agua

Es un proceso de conversión catalítica de compuestos oxigenados derivados de biomasa a temperatura moderada (600-900 K) en presencia de agua para obtener una mezcla de gases que contiene hidrógeno, dióxido de carbono (productos principales), monóxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del catalizador utilizado. Las materias primas más comúnmente empleadas para este proceso son alcoholes, polialcoholes, hidrocarburos, etc. Las principales desventajas de este proceso son: la necesidad de aporte externo de energía para vaporizar los reactivos y la generación de dióxido de carbono que contribuye al efecto invernadero y al calentamiento global lo cual puede mejorarse si se utilizan como materias primas compuestos derivados de biomasa que permitan el reciclado de dicho CO₂. Entre las materias primas más estudiadas se pueden mencionar etanol, etilenglicol y glicerol; otros polialcoholes de mayor número de átomos de carbono (xilitol, sorbitol y otros azúcares) también podrían ser sometidos al proceso de reformado con vapor aunque implicaría una mayor dificultad para ser vaporizados y algunos de ellos podrían descomponerse térmicamente aún antes de entrar en contacto con el catalizador. Dentro de las materias primas anteriormente mencionadas para ser empleadas en el reformado con vapor de agua para la obtención de H₂, el glicerol es uno de las más interesantes [37,38,39,40].

I.4.2.5. Reformado en fase acuosa

El reformado en fase acuosa (APR por sus siglas en inglés) de compuestos oxigenados de fórmula genérica $C_nO_nH_{2n+2}$ fue reportado por primera vez en 2002 por Dumesic et al. [41]. El proceso de APR involucra una serie de reacciones entre la molécula oxigenada de reactivo y agua en fase líquida a temperaturas de aproximadamente 500-600 K y presiones moderadas (10-50 bar) y se pueden reformar una enorme variedad de materias primas, desde metanol hasta celulosa, pasando por todos los alcoholes y azúcares intermedios, lo cual agrega una gran versatilidad al proceso. Mediante estas reacciones, el reactivo es convertido catalíticamente en hidrógeno y dióxido de carbono con formación de pequeñas cantidades de monóxido de carbono, metano, otros hidrocarburos y especies oxigenadas. Este proceso presenta ventajas importantes respecto al reformado en fase gas. Dependiendo del catalizador empleado y las condiciones del proceso se puede obtener una corriente gaseosa rica en gas de síntesis la cual puede ser transformada en combustibles líquidos mediante reacciones de Fischer-Tropsch o hidrógeno que puede ser utilizado para la generación “local” de energía, a través de celdas de combustibles.

Una ventaja de esta vía de obtención de H_2 es que el reformado en presencia de agua de hidrocarburos oxigenados para producir gas de síntesis o H_2 está favorecido termodinámicamente a menores temperaturas que las requeridas para el reformado de alcanos de similar número de átomos de carbono. Adicionalmente, cabe remarcar que la reacción de WGS se encuentra favorecida a estas menores temperaturas con lo cual ambas reacciones podrían llevarse a cabo en un mismo reactor aumentando así la selectividad hacia H_2 . Sin embargo, teniendo en cuenta los valores de temperatura de ebullición en

función de la presión para soluciones acuosas de los compuestos oxigenados propuestos como reactivos, se ha demostrado que el APR debe llevarse a cabo a temperaturas cercanas a 500 K y presiones entre 25 y 56 bar [40,42].

Virent Energy Systems, Inc. es una empresa con sede en Wisconsin, USA, que desarrolló, en colaboración con el grupo de investigación del Prof. Dumesic, un proceso de APR para producir una mezcla gaseosa que se alimenta a un generador de combustión interna para producir 10 kw de energía eléctrica. Ellos publicaron [43] en 2005 un análisis de costos de producción de H₂ por APR a partir de sorbitol y glicerol. Las consideraciones para efectuar el análisis fueron:

- Alimentación de sorbitol grado comercial (0.34 dólares/kg.)
- 70% de rendimiento de H₂ (el otro 30% se quema para producir el calor del proceso)
- Productividad de H₂ de 119 g H₂/h kg_{cat}
- Catalizador basado en Pt (1700 dólares/kg_{cat})
- Purificación del hidrógeno con una unidad de PSA (Pressure swing adsorption)
- Capacidad de reformador 500 kg H₂/día (340 días/año)

El resultado sugiere que el H₂ puede ser generado a un precio de 4 dólares/kg si se utiliza sorbitol como materia prima. Sin embargo si se utiliza glicerol proveniente de la industria del biodiesel (más barato) a razón de 0.11 dólares/kg se puede producir H₂ a 1.50 dólares/kg. Los autores concluyen que la tecnología de APR es competitiva en relación al reformado de metano si se consideran los beneficios ambientales adicionales (el costo de producir H₂ por reformado de metano, si se consume en el lugar, era de 0.70 dólares/kg

[44] en el mismo año). Cabe mencionar que si el hidrógeno es introducido en el mercado, los costos de licuarlo y transportarlo son muy significativos y ese valor aumenta considerablemente. En el año 2008 el Departamento de Energía de Estados Unidos estableció que para poder competir con los combustibles convencionales, el costo de producción debía estar entre 2-3 dólares/kg [45] incluyendo la producción, el transporte, y la distribución. De todas maneras, se observa que existe todavía una brecha de costos importante que hace que este tipo de tecnologías no sean competitivas, y es por eso que se deben hacer mayores esfuerzos para achicar esa brecha lo máximo posible.

Para avanzar hacia un modelo más sustentable de utilización de los recursos es necesario pensar en industrias que integren un amplio número de procesos que utilicen biomasa como materia prima. Un esquema simplificado de cómo se podría procesar en forma integrada la biomasa para obtener energía y reciclar CO₂ y H₂O se muestra en la Figura I.3. En la misma, se observan los diferentes procesos que se pueden emplear para obtener combustibles y productos químicos a partir de fuentes renovables, teniendo en cuenta como una de las consideraciones más importantes que se deben utilizar recursos que no generen competencia con los alimentos. Por el contrario, el uso de los desechos de la industria alimenticia y otras industrias podría agregar mayor sostenibilidad a este modelo de utilización de los recursos y lograr que sea factible en el futuro.

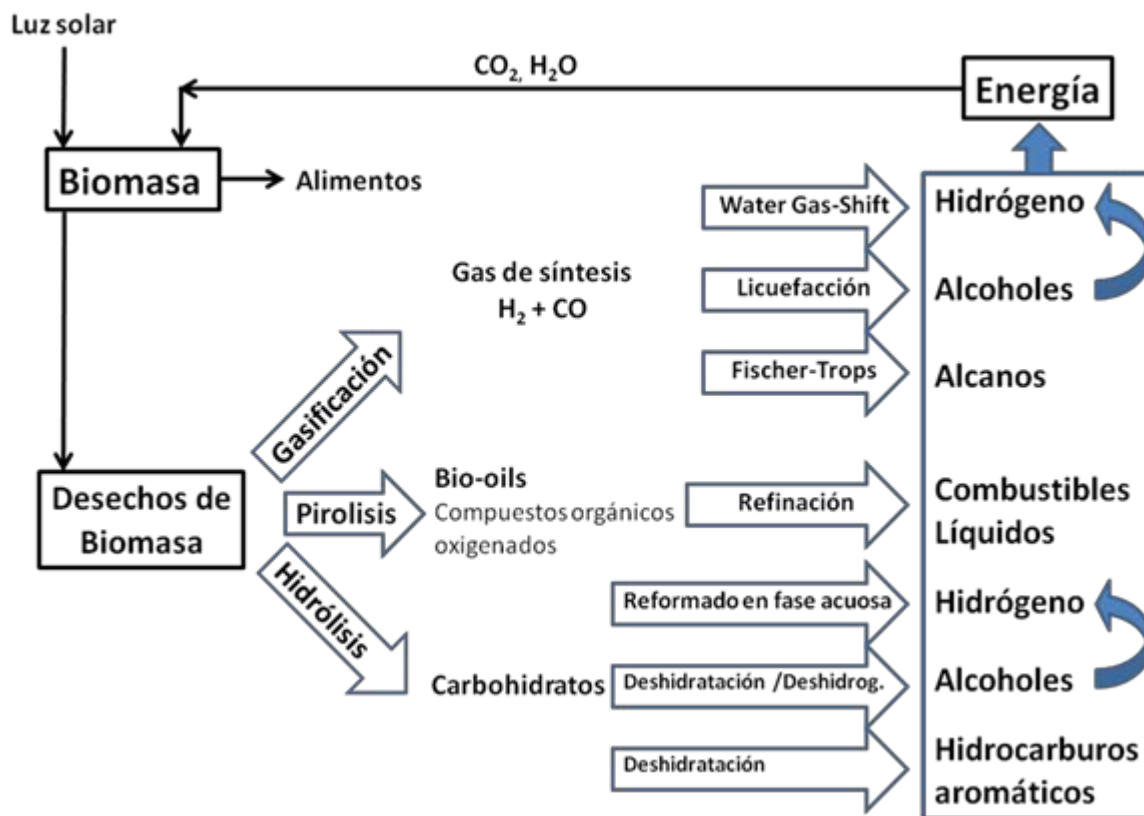


Figura I.3. Esquema de procesos integrados para obtener energía a partir de biomasa.
Adaptado de [2]

I.5 Objetivos.

La presente tesis abordará la producción de H_2 a partir de derivados de biomasa (xilitol, sorbitol y glicerol) mediante procesos amigables con el medio ambiente utilizando catálisis heterogénea. Se buscará diseñar un catalizador que permita maximizar la producción de H_2 y que sea estable. Para ello, se estudiarán los procesos de reformado con vapor de agua y reformado en fase acuosa (APR) para ser aplicado en reactivos derivados de biomasa. Concretamente en esta Tesis se propone:

- 1) Producir selectivamente H_2 mediante reformado de glicerol con vapor de agua

2) Producir selectivamente H₂ mediante reformado en fase acuosa de xilitol y sorbitol.

I.5.1. Producción de H₂ mediante reformado de glicerol con vapor de agua.

El primer objetivo es producir H₂ selectivamente, con bajo contenido de CO mediante el reformado de glicerol con vapor de agua. Para lograrlo se prepararán catalizadores sólidos (seleccionados previamente a partir de la revisión de los antecedentes bibliográficos) y se efectuará la caracterización de los mismos. También se estudiará la influencia de las distintas condiciones de operación del sistema (temperatura, presión, tiempo de contacto, etc.) sobre la conversión de reactivo, selectividad, productividad de H₂, composición de la fase gas obtenida entre otras y se establecerá la dependencia del comportamiento de los catalizadores con las propiedades determinadas mediante la caracterización. Asimismo, se estudiará la evolución de los parámetros de actividad catalítica (conversión, selectividad, rendimiento) con respecto al tiempo de reacción con el fin de evaluar la estabilidad del catalizador y se caracterizarán los catalizadores ensayados en reacción. Por último se intentará optimizar el sistema de reacción combinando todos los resultados obtenidos de manera de conseguir un sistema de reacción activo, selectivo y estable para producir H₂.

I.5.2. Producción de H₂ mediante reformado en fase acuosa (APR).

El reformado de polioles involucra una serie de reacciones, tanto paralelas como consecutivas, que pueden ser promovidas por catalizadores que contengan sitios metálicos y/o ácidos. De esta manera, la correcta selección del catalizador y las condiciones de reacción resulta un requisito esencial para optimizar la producción de H₂ es un verdadero

desafío que abordaremos durante la realización de esta tesis. Para conseguir el objetivo buscado se prepararán y caracterizarán distintos catalizadores seleccionados en base a previa revisión de la literatura relacionada. A los fines de establecer las condiciones óptimas para obtener alto rendimiento y productividad de H₂, se evaluará la influencia de las distintas variables operativas (caudal de alimentación, tiempo de contacto, composición de la alimentación) sobre la actividad y selectividad catalíticas (conversión de reactivos, conversión a productos gaseosos, selectividad, productividad, composición de la fase gas obtenida).

También se investigará la estabilidad de los catalizadores utilizados. Para ello, se estudiarán las posibles modificaciones que puedan sufrir tanto el soporte como el metal debido a las condiciones de reacción (temperatura, presión y exceso de agua) y la eventual desactivación.

I.6. Referencias

- [1] U.S. Energy Information Administración. World Shale Resource Assessments (2015)
URL: <http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas>
- [2] Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Catal. Today* 111 (2006) 119-132.
- [3] Sanders, J.; Scott, E.; Mooibroek, H. Biorefinery, the Bridge Between Agriculture and Chemistry, 14th European Biomass Conference, Paris (2005).
- [4] Stöcker, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9200-9211.
- [5] Biomass Feedstock Composition and Property Database. URL: <http://www.afdc.energy.gov/biomass/progs/search1.cgi>
- [6] García-Aparicio, M. P.; Oliva, J. M.; Manzanares, P.; Ballesteros, M.; Ballesteros, I.; González, A.; Negro, M. J. *Fuel* 90 (2011) 1624-1630.
- [7] Zhu, S.; Wu, Y.; Yu, Z.; Liao, J.; Zhang, Y. *Process. Biochem.* 40 (2005) 3082–3086.
- [8] Wisniak, J.; Simon, R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 50-57.
- [9] Wisniak, J.; Hershkowitz, M.; Leibowitz, R.; Stein, S. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 13 (1974) 75-79.
- [10] Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* 12 (2010) 539–554.
- [11] Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Poirier, M. A.; Chunbao, X. *Austin J Chem Eng* 1 (2014) 1-7.
- [12] Nakagawa, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Tomishige, K. *J. Catal.* 272 (2010) 191–194.
- [13] Wu, Z.; Mao, Y.; Wang, X.; Zhang, M. *Green Chem.* 13 (2011) 1311-1316.
- [14] Corma, A.; Huber, G. W.; Sauvinaud, L.; O'Connor, P. J. *Catal.* 257 (2008) 163–171.
- [15] Barbelli, M. L.; Pompeo, F.; Santori, G. F.; Nichio, N. N. *Catal. Today* 213 (2013) 58–64.
- [16] Wang, S.; Liu, H. *Catal. Lett.* 117 (2007) 62-67.
- [17] Climent, M. J.; Corma, A.; De Frutos, P.; Iborra, S. Noy, M.; Velly, A.; Concepción, P. J. *Catal.* 269 (2010) 140–149.
- [18] Zhang, J.; Li, J.; Wu, S.; Liu, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 11799-11815.

-
- [19] Hoffer, B. Tesis Doctoral. Technische Universiteit Delft. (2003)
- [20] Davda, R. R.; Dumesic, J.A. *Chem. Commun.* (2004) 36-37.
- [21] Tochampa, W.; Sirisansaneeyakul, S.; Vanichsriratana, W.; Srinophakun, P.; Bakker, H. H. C.; Wannawilai, S.; Chisti, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* In Press DOI: 10.1021/ie5032937.
- [22] Jain, H.; Mulay, S. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 65 (2014) 135–143.
- [23] Parajó, J. C.; Dominguez, H.; Dominguez, J. M. *Bioresour. Technol.* 65 (1998) 191-211.
- [24] Rafiqul, I. S. M.; Sakinah A. M. M. *Food Rev. Int.* 29 (2013) 127-156.
- [25] Granström, T. B.; Izumori, K.; Leisola, M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2007) 74 273–276.
- [26] Santos, D. T.; Sarrouh, B. F.; Rivaldi, J. D.; Converti, A.; Silva, S. S. *J. Food Eng.* 86 (2008) 542–548
- [27] E.M. do Sacramento, Paulo C.M. Carvalho, L.C. de Lima, T.N. Veziroglu. *Energy Policy* 62 (2013) 3–9
- [28] LeValley, T. L.; Richard, A. R.; Fan, M.; *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 16983-17000.
- [29] Herguido, J.; Corella, J.; Gonzalez-Saiz, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1274-1282
- [30] Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K. *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 461-472.
- [31] Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952–3991.
- [32] Turn, S.; Kinoshita, C.; Zhang, Z.; Ishimura, D.; Zhou, J. *Int. J. Hydrogen Energ.* 23 (1998) 641-648.
- [33] Qi, Z.; Jie, C.; Tiejun, W.; Ying, X.; *Energ. Convers. Manage.* 48 (2007) 87–92
- [34] Wang, D.; Czernik, S.; Chornet, E. *Energ. Fuel* 12 (1998) 19-24
- [35] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. *Energ. Fuel* 18 (2004) 590-598.
- [36] Yaman, S. *Energ. Convers. Manage.* 45 (2004) 651–671

- [37] Haryanto, A.; Fernando S. D.; Murali, N.; Adhikari, S. *Energ. Fuel.* 19 (2005) 2098-2106
- [38] Vadiya, P. D.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 1463–1469
- [39] Palo, D. R.; Dagle, R. A.; Holladay, J. D. *Chem. Rev.* 107 (2007) 3992–4021.
- [40] Schwengber, C. A.; Alves, H. J.; Schaffner, R. A.; Da Silva, F. A.; Sequinel, R.; Rossato Bach, V.; Ferracin, R. J. *Rnew. Sust. Energ. Rev.* 58 (2016) 259–266.
- [41] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [42] Davda, R.R.; Shabaker, J.W. ; Huber, G.W. ; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *App. Catal B: Environmental* 56 (2005) 171-186.
- [43] Cortright, R. D. *Vehicle power and propulsion* (2005) 492-494.
- [44] Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. *Int. J. Hydrogen Energ.* 30 (2005) 795-802.
- [45] Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P-C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J.; Blake, D. *Int. J. Energy Res.* 32 (2008) 379–407.

CAPÍTULO II

ATECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

ÍNDICE

II.1	Introducción.....	II.1
II.2	Reformado con vapor de agua.....	II.1
II.2.1	Producción de H ₂ a partir de glicerol.....	II.1
II.2.2	Termodinámica de la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua.....	II.1
II.2.3	Condiciones de operación.....	II.4
II.2.4	Reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores basados en metales no nobles.....	II.5
II.2.5	Reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores basados en metales nobles.....	II.7
II.3	Reformado en fase acuosa (APR).....	II.11
II.3.1	Condiciones de operación en APR.....	II.14
II.3.2	Reformado en fase acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados simples.....	II.16
II.3.3	Reformado en fase acuosa (APR) de xilitol y sorbitol.....	II.19
II.4	Resumen.....	II.23
II.5	Referencias.....	II.25

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Introducción

Se realizó la búsqueda y lectura de bibliografía específica relacionada con el plan de trabajo propuesto cuyo principal objetivo es producir H₂ mediante procesos de reformado en fase vapor y en fase acuosa utilizando derivados oxigenados de biomasa (glicerol, xilitol y sorbitol) como materias primas. Se realizó la revisión de toda la información presente en diversos textos científicos para conocer los desarrollos actuales de la temática y a partir de esa base diseñar las experiencias catalíticas necesarias para cumplir con los objetivos planteados en el plan de trabajo.

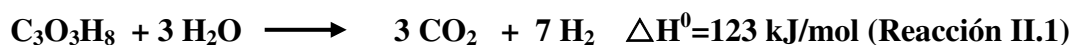
II.2. Reformado con vapor de agua

II.2.1. Producción de H₂ a partir de glicerol.

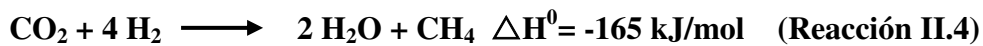
Variando las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador, mediante el reformado de glicerol con vapor de agua se puede obtener gas de síntesis (H₂ + CO) o producir una fase gaseosa rica en H₂ utilizable como combustible. En este ítem, se discuten en primer lugar los aspectos termodinámicos de la reacción en cuestión. Posteriormente, se analizan los resultados existentes en bibliografía cuando se emplean catalizadores metálicos no nobles (especialmente Ni) y catalizadores metálicos nobles (especialmente Pt).

II.2.2. Termodinámica de la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua

La reacción global de reformado de glicerol con vapor de agua es la siguiente:



Paralelamente pueden ocurrir otras reacciones de formación de CO, CH₄ y CO₂ según:



Silva et al. [1] realizaron un estudio del equilibrio termodinámico, utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs, en reformado de glicerol con vapor de agua, los resultados muestran que la conversión de equilibrio de glicerol aumenta con la temperatura (relación agua:glicerol de 9). La Figura II.1 muestra la conversión de glicerol en función de la temperatura, en la cual se observa que la conversión de glicerol es casi total para temperaturas mayores a 800 K.

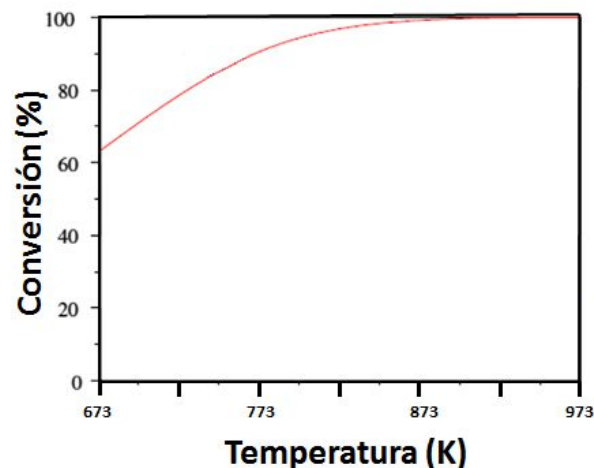


Figura II.1. Conversión de equilibrio de glicerol en función de la temperatura para reformado de glicerol con vapor de agua. Relación agua/glicerol= 9. Extraído de [1].

También se informó el estudio termodinámico del reformado con vapor de agua de glicerol utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs (método no estequiométrico) para calcular la composición de equilibrio [2]. Los autores consideran

como posibles productos de reacción H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y $C_{(s)}$; teniendo en cuenta que además hay agua en la mezcla. La conversión de glicerol en todos los casos es 100%. Respecto de la influencia de la temperatura y la presión y la relación molar de reactivos (agua/glicerol) en el reformado de glicerol con vapor de agua, reportaron que la producción de H_2 se maximiza (6.2 mol H_2 /mol de glicerol alimentado; el máximo posible es 7) a 925 K y 1 bar de presión con una relación de reactivos de 12 mol agua/mol de glicerol. La Figura II.2 muestra los moles de H_2 por mol de glicerol a diferentes temperaturas y presiones obtenidas con una relación de reactivos de 3.

Resultados similares obtuvieron Adhikari et al. [3]. Empleando la misma metodología (minimización de la energía libre de Gibbs; método no estequiométrico) para calcular la composición de equilibrio (los productos considerados fueron los mismos). La conversión de glicerol fue de 100% en todos los casos. En este caso las condiciones óptimas para producir H_2 por reformado de glicerol con vapor de agua fueron 925 K, 1 bar y relación de reactivos de 9 (mol de agua/mol de glicerol) En la Figura II.3. se muestra la producción de hidrógeno (por mol de glicerol) para distintas temperaturas y relaciones de reactivos a presión de 1 bar.

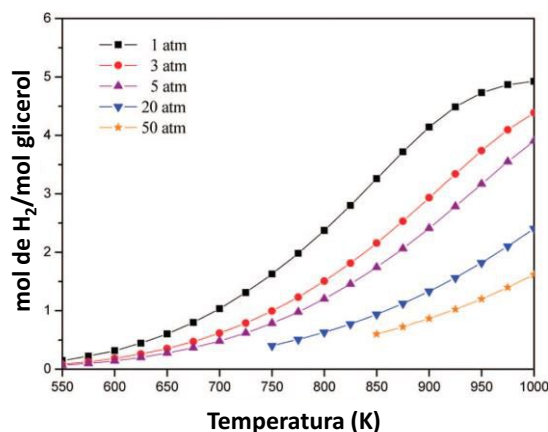


Figura II.2. Moles de H_2 producidos/mol de glicerol a diferentes presiones en función de la temperatura de reacción. Relación agua:glicerol=3. Extraído de [2]

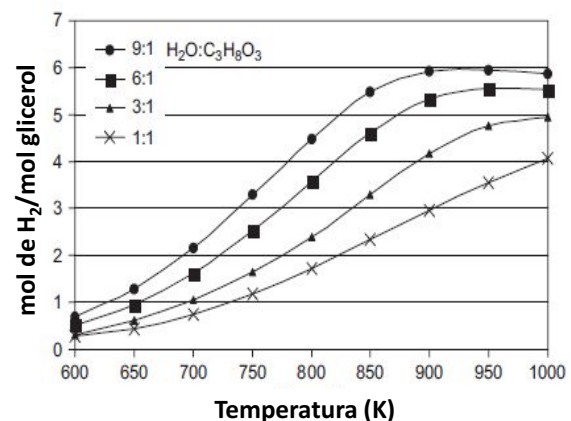


Figura II.3. Moles de H_2 producidos/mol de glicerol obtenidos con distintas relaciones de reactivos en función de la temperatura de reacción. Relación agua:glicerol=3. Extraído de [3]

Debido a que el proceso global de reformado de glicerol con vapor de agua (Reacción II.1) es endotérmico la producción de H₂ está favorecida a temperaturas entre 925 y 975 K. Por otro lado cuando las temperaturas son más bajas (700 K) se favorecen las reacciones de metanación de CO ($\Delta H^0 = -206$ kJ/mol), CO₂ ($\Delta H^0 = -165$ kJ/mol) y WGS (Water Gas Shift) ($\Delta H^0 = -41$ kJ/mol), las cuales son exotérmicas. Los trabajos mencionados sugieren que a temperaturas de alrededor de 600-700 K se obtiene un producto gaseoso con menor contenido de CO (reacción de WGS está favorecida). Por lo tanto si se quiere producir hidrógeno con trazas de CO (para ser usado en celdas de combustible) se debe trabajar a temperaturas alrededor de 600-700 K mientras que si se intenta maximizar la producción de H₂ se debería operar a 925-975 K; sin embargo, el empleo de altas temperaturas implica un considerable aumento de la energía que debe ser adicionada al proceso y por lo tanto se disminuye la eficiencia del proceso. En este caso se pretende obtener la máxima producción de H₂ con el menor contenido de CO y la mayor eficiencia, por lo tanto se debe diseñar el proceso de forma que opere a la menor temperatura posible y produzca la mayor cantidad de hidrógeno. Para conseguir este propósito, la función más relevante la tiene el catalizador seleccionado.

II.2.3. Condiciones de operación.

Es bien sabido que la temperatura, presión y composición de la alimentación, entre otras variables, influyen en la producción selectiva de H₂ a partir de glicerol por reformado con vapor de agua.

La temperatura de reacción es la variable más importante y por lo tanto se estudiará su influencia en la producción de H₂. Otro factor a tener en cuenta es la presión de operación del sistema. Debido a que se trata de un proceso en el cual existe un aumento en el número de moles, cuando la presión es más alta, disminuye la

producción de H₂ (Figura II.2). Se necesitan presiones parciales de reactivos menores a la presión atmosférica para maximizar la generación de H₂, lo cual se consigue utilizando un gas inerte como gas de arrastre de los reactivos.

La relación molar de reactivos en la alimentación (mol agua/mol glicerol) influye directamente en la producción de H₂ por reformado de glicerol con vapor como se ve en la Figura II.3. Cuando se aumenta esta relación molar de 6 a 12 (mol agua/mol glicerol) el rendimiento a H₂ crece independientemente de la temperatura a la que se conduce la reacción [3]. Sin embargo, el exceso de agua también tiene efecto negativo en la eficiencia energética debido a la necesidad de vaporizarla. Otros autores [4] concluyen que la relación óptima de alimentación es 9:1 (mol agua/mol de glicerol).

Para poder llevar a cabo el reformado de glicerol con vapor de agua es necesario un catalizador, el cual debe promover la ruptura de los enlaces C-C, O-H, y C-H del glicerol (que conduce a H₂ y CO), facilitar la reacción de WGS para convertir el CO formado en CO₂, y desfavorecer tanto la ruptura de enlaces C-O (que conduce a alcanos) como las reacciones de formación de coque [5]. Varios metales de transición del Grupo VIII soportados han sido utilizados como catalizadores en reformado de glicerol con vapor de agua para producir gas de síntesis (mezcla H₂/CO) o H₂, entre ellos los más estudiados son Pt, Rh, Pd, Co, Ni y Ru.

II.2.4. Reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores basados en metales no nobles.

Catalizadores de Ni y Co han mostrado la capacidad de producir H₂ por reformado de glicerol con vapor de agua más selectivamente que otros metales no nobles [6,7]. Existen numerosos trabajos sobre la influencia de la naturaleza del soporte

en catalizadores basados en Ni. Adhikari et al. [8] realizaron un estudio utilizando diferentes sólidos (MgO, TiO₂ y CeO₂) como soportes en catalizadores de Ni (10% p/p). Ni/CeO₂ resultó el más selectivo a la formación de H₂, con un valor máximo de selectividad de 75% (a 873 K y relación agua/glicerol de 12), cuando la conversión de glicerol fue de 100%. Según los autores, este resultado se debe a que Ni/CeO₂ presentó mayor área superficial específica (67 m²/g) y mayor dispersión metálica (6.1 %) que Ni/TiO₂ (65 m²/g y 0.3% respectivamente) y Ni/MgO (50 m²/g y 0.4% respectivamente), lo cual permite una mejor interacción entre metal y soporte. El principal problema de estos catalizadores de Ni es la desactivación que sufren debido a la formación de residuos carbonosos. Así, cuando la reacción fue realizada a 823 K, Ni/CeO₂ fue el que menor cantidad de coque formó (19% en peso); Ni/MgO formó similar cantidad de coque (21% en peso), mientras que Ni/TiO₂ mostró una cantidad significativamente mayor de coque depositado (33 % en peso), probablemente por la mayor acidez del soporte TiO₂. Otros autores investigaron el reformado de glicerol con vapor de agua (glicerol/agua= 9:1) empleando catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/SiC a 673 K [9]. El catalizador Ni/Al₂O₃ (100 % de conversión de glicerol, 73% de conversión a productos gaseosos, selectividad a H₂ de 90%) presentó una fuerte desactivación por formación de coque (coque = 60% en peso), mientras que Ni/SiC fue activo (100 % de conversión de glicerol, 95% de conversión a productos gaseosos, selectividad a H₂ de 70%) y estable durante 60 h de reacción. El estudio del contenido de metal en catalizadores basados en Ni mostró que con 10% en peso de Ni soportado sobre SiC se alcanza la conversión total de glicerol, con 70% de selectividad a H₂. Sin embargo, catalizadores con menor carga (1% de Ni) resultaron más selectivos a la formación de H₂ (80%) que Ni(10%)/SiC, aunque la conversión de glicerol fue menor (50%).

Las principales desventajas de la utilización de catalizadores basados en Ni son las altas temperaturas a las que deben realizarse la reacción (entre 673 y 900 K), la formación de cantidades significativas de CO (selectividad hacia CO entre 15 y 30%) y metano (5%). Otro inconveniente es la rápida desactivación por formación de coque lo cual genera la necesidad de regenerar el catalizador periódicamente [10]. La ventaja más importante es el bajo costo del Ni en comparación con los metales nobles que suelen ser más efectivos [11]; pero en los procesos industriales normalmente el costo del catalizador no es demasiado significativo frente a los costos operativos, especialmente si el catalizador no se desactiva o lo hace muy lentamente y puede ser reutilizado.

Catalizadores de Co soportado sobre Al_2O_3 [12] y CeO_2 [7] fueron también investigados en reformado de glicerol con vapor de agua. $\text{Co}(15\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró a 823 K una conversión a productos gaseosos de 52% y relación H_2/CO de 6 con alto porcentaje de coque depositado (20%) después de 4 h de reacción. $\text{Co}(15\%)/\text{CeO}_2$ presentó conversión de glicerol de 100% y selectividad a H_2 de 88% a 798 K. La relación de reactivos (agua/glicerol) empleada fue 9:1. El catalizador de Co fue más activo y selectivo cuando se lo soportó en CeO_2 probablemente porque el metal está más disperso (tamaño de partícula 10-30 nm y 66 nm para $\text{Co}(15\%)/\text{CeO}_2$ y $\text{Co}(15\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente) y además este soporte tiene un efecto promotor sobre las partículas metálicas.

II.2.5. Reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores basados en metales nobles

Tanto el Pt como otros metales del Grupo VIII (Ru, Pd, Ir), poseen la particularidad de catalizar eficientemente la ruptura de enlaces C-C a la vez que

favorecen la conversión del CO formado (WGS) [13]. Estas características hacen a estos metales aptos para producir H₂ a través de reformado de compuestos oxigenados derivados de biomasa. Entre los metales nobles, el más estudiado en reformado de compuestos oxigenados fue el Pt, el cual es generalmente más activo y estable que los catalizadores basados en metales no-nobles para la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua.

Soares et al. [14] estudiaron la influencia del sólido utilizado para soportar el Pt sobre la producción selectiva de H₂ mediante reformado en fase gas de glicerol. Los catalizadores (Pt(3%)/Al₂O₃, Pt(1%)/ZrO₂, Pt(1%)/CeO₂/ZrO₂ y Pt(1.5%)/MgO/ZrO₂) exhibieron fuerte desactivación durante la reacción, mientras que el catalizador 5% Pt/C mostró conversión de glicerol en productos gaseosos estable durante 30 h (a 623 K y 1 atm). Los catalizadores soportados sobre óxidos mostraron una relación H₂/CO de 1.5 mientras que el Pt(5%)/C presentó una relación H₂/CO de 1.3. Esta diferencia es debido a la contribución de la reacción de WGS (Water Gas Shift) que se favorece cuando este tipo de óxidos se usa como soporte, haciéndolos más apropiados cuando se quiere producir H₂ selectivamente. De todas maneras, esta relación H₂/CO es baja, lo cual indica que el gas obtenido (gas de síntesis) es apto para ser utilizado posteriormente en procesos Fischer-Tropsch por ejemplo. A su vez, el soporte con mayor acidez (Al₂O₃) fue el que mayor desactivación presentó debido a la formación de especies olefínicas (que son precursoras de coque) sobre los sitios ácidos del soporte.

Otros autores [4] también utilizaron 5% Pt/C a temperatura moderada (entre 623 y 773 K) obteniendo un esperado aumento del rendimiento de H₂ (20 a 50%) cuando aumenta la temperatura (de 623 a 773 K respectivamente). A su vez el estudio de la cinética de la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua entre 623 y 773 K

indica que la reacción es de primer orden con respecto al glicerol. La principal desventaja del catalizador de 5% Pt/C es su elevada carga metálica y por consiguiente su costo. La temperatura de reacción utilizada cuando se emplea catalizadores basados en Pt es moderada (623 y 723 K) respecto de las temperaturas de operación utilizadas cuando el catalizador es basado en Ni, mejorando de esta forma la eficiencia energética del proceso.

Pompeo et al. [15] estudiaron el reformado de glicerol con vapor de agua sobre catalizadores de Pt soportado en SiO₂, ZrO₂, γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃ modificada con Ce y Zr. Pt/ γ -Al₂O₃ fue el menos activo y selectivo (conversión a productos gaseosos=7.5%, selectividad a H₂=61%), probablemente debido a que es más activo en la deshidratación de glicerol. Pt/SiO₂ fue el mejor catalizador (conversión a productos gaseosos=100%, selectividad a H₂=69%) y fue utilizado para estudiar el efecto del tiempo de contacto (m_{cat}/F_{gly}^0) sobre la conversión y selectividad a 623 K y 1 atm de presión. A tiempo de contacto bajo (0.2 min) se observó una importante cantidad de productos en la fase condensada mientras que en la fase gaseosa la relación H₂/CO fue de 1.3; esa relación creció hasta 2.4 cuando el tiempo de contacto fue 6.7 min. La cantidad de metano formado en todos los experimentos fue prácticamente despreciable.

La presencia de sitios ácidos en catalizadores empleados para el reformado de glicerol implica una mayor formación de productos en la fase condensada con la consecuente disminución de la producción de H₂, a la vez que favorece la generación de depósitos carbonosos que son responsables de la desactivación del catalizador [16,17]. Montini et al [18] informaron la adición de óxidos básicos como CeO₂ y La₂O₃ al soporte (Al₂O₃) en catalizadores de Pt utilizados en reformado de glicerol con el objetivo de disminuir la densidad de sitios ácidos del soporte. Los catalizadores

modificados con CeO_2 y La_2O_3 resultaron más activos. En efecto, a 623 K la conversión de glicerol a fase gas sobre ambos catalizadores fue de 100% mientras que utilizando $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mismas condiciones la conversión de glicerol a fase gas alcanzó solo el 20%. $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue más selectivo hacia la producción de H_2 (relación H_2/CO de 27) que $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (relación H_2/CO de 21) y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (relación H_2/CO de 1.4). $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró una fuerte desactivación después de 20 h de reacción mientras que $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se mantuvo estable hasta las 50 h de reacción.

Con el objetivo de mejorar la producción de H_2 en el reformado de glicerol en fase gas, se ha informado la adición de un segundo metal (Ir, Cu, Fe, Sn, Co, Ni, Rh, Os, Ru, Re) a catalizadores de $\text{Pt}(5\%)/\text{C}$ en relación Metal/Pt 1:1 [19]. Sólo el catalizador de $\text{Pt-Re}/\text{C}$ fue más activo comparado al catalizador monometálico de Pt (mayor conversión a productos gaseosos), mientras que Pt-Ni, Pt-Os y Pt-Ru presentaron similar conversión a productos gaseosos que Pt/C. La mayor actividad del catalizador bimetálico Pt-Re fue atribuida a la formación de una aleación que estabiliza la fase activa de Pt. Además, los autores informaron el uso de un sistema de dos lechos catalíticos, uno de Pt/C para lograr una alta conversión de glicerol y un segundo catalizador ($\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), que es activo en la reacción de WGS, para convertir el CO formado en H_2 y CO_2 .

Otros metales del Grupo VIII-X (soportados en La_2O_3) tales como Ir, Ru, Rh, Pd, Fe [20], también han sido utilizados como catalizadores en reformado de glicerol con vapor de agua. Se encontró el siguiente orden de conversión a productos gaseosos para condiciones de reacción similares (773 K, 1 bar, $m_{\text{cat}}/F_{\text{gly}}^0=13.4 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}$):

Rh, Ru > Ni > Ir > Co > Pt > Pd > Fe

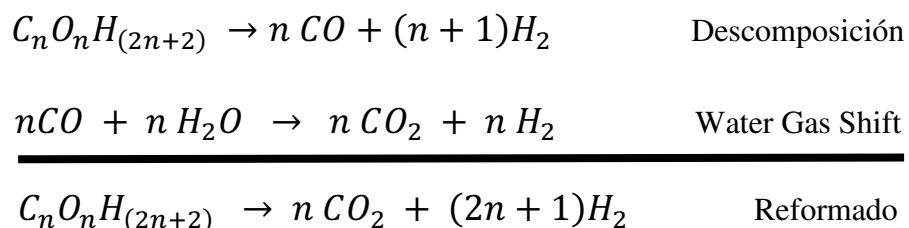
Ru/La₂O₃, que fue el catalizador que mostró mayor conversión a fase gas presentó alta selectividad a CO (20%).

En este trabajo se estudiará el reformado de glicerol con vapor de agua, para producir selectivamente H₂, sobre catalizadores basados en Pt.

II.3. Reformado en fase acuosa (APR)

El reformado en fase acuosa es un proceso termoquímico que permite producir hidrógeno, alcanos y otros productos químicos a partir compuestos oxigenados. Este proceso resulta particularmente atractivo cuando la materia prima a reformar es biomasa o un derivado de ella. Dumesic et al. [21] (Universidad de Wisconsin - Madison) reportaron el uso de esta tecnología por primera vez en 2002. Virent Energy Systems, Inc. también ha participado del desarrollo del proceso de APR junto con la Universidad de Wisconsin-Madison, en varios proyectos solventados por el U.S. Department of Commerce y el DOE, y en colaboración con otras empresas y organismos gubernamentales de Estados Unidos [22]. El reformado en fase acuosa implica la posibilidad de producir hidrógeno por vía catalítica a temperaturas mucho menores que las requeridas para el reformado en fase gas.

El proceso global de reformado con agua es la resultante de dos reacciones consecutivas: la descomposición del compuesto oxigenado (C_nO_nH_{2n+2}) y la reacción de Water-Gas Shift:



El reformado de hidrocarburos oxigenados se ve favorecido termodinámicamente a temperaturas más bajas que las requeridas para reformar hidrocarburos no oxigenados de similar longitud de cadena carbonada [23]. Esta característica es la que permite realizar el proceso en fase líquida, si se trabaja a presiones mayores que la presión de vapor de agua a la temperatura de trabajo. Así por ejemplo, la temperatura más baja a la que puede reformarse el hexano (C_6H_{14}) está alrededor de los 680 K, mientras que para el sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) que es el polirol de 6 carbonos, el reformado está favorecido a partir de los 340 K. Por otra parte, la reacción WGS posee una energía libre de Gibbs negativa, por lo cual está favorecida a menores temperaturas lo cual es ampliamente conocido. De esta manera el proceso APR presenta varias ventajas sobre el reformado en fase gas:

- La baja temperatura y la no necesidad de vaporizar la alimentación resultan en un consumo energético significativamente menor para calefaccionar el reactor.
- Las presiones de trabajo posibilitan el tratamiento directo de la corriente gaseosa para su purificación por Pressure-Swing Adsorption (PSA) o tecnologías de membrana.
- La menor temperatura de trabajo minimiza las reacciones de descomposición que suelen ocurrir cuando los carbohidratos se calientan a temperaturas elevadas.
- La reacción de WGS se produce en el mismo reactor de reformado eliminando la necesidad de contar con un segundo reactor.
- Al operar en fase líquida se tiene un tamaño de equipos reducido.

El mecanismo simplificado de la reacción de reformado para un compuesto oxigenado genérico de forma $C_nO_nH_{(2n+2)}$ se muestra en la Figura II.4 (adaptado de [23,24]).

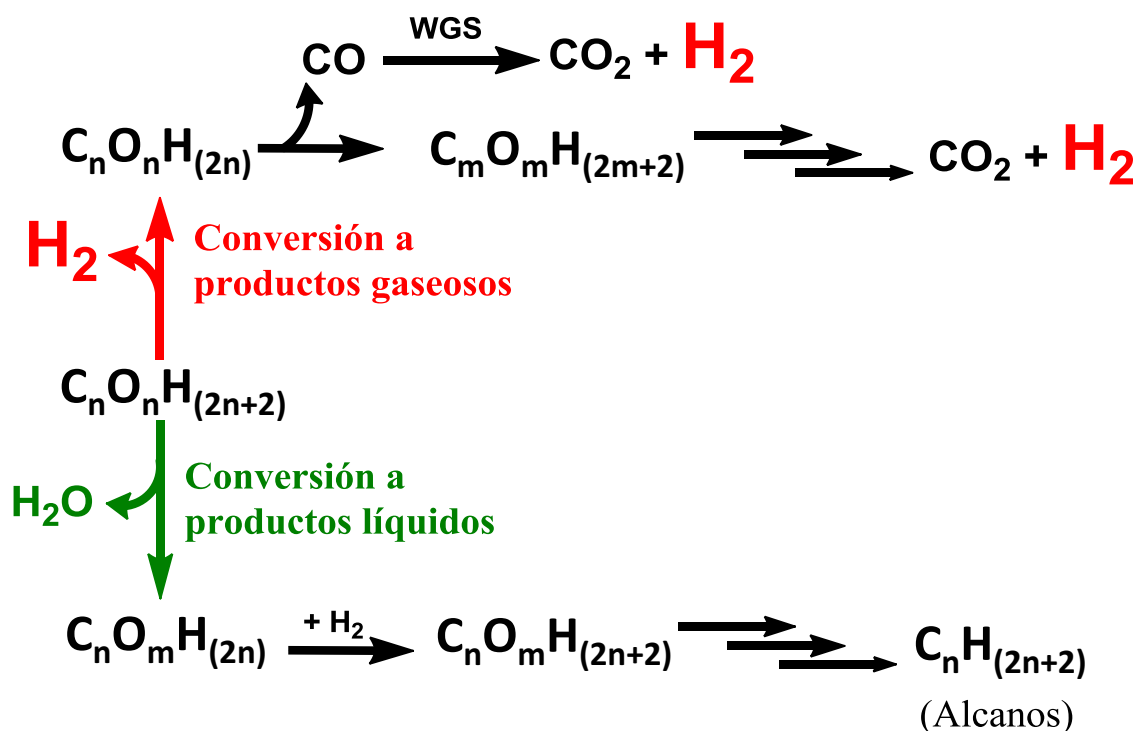


Figura II.4. Esquema de reacción para el reformado en fase acuosa de compuestos oxigenados derivados de biomasa. [$m=(n-1)$]

Existen inicialmente dos rutas principales de conversión de la materia prima oxigenada. La primera se inicia con una deshidrogenación, continúa con una decarbonilación (pérdida de CO) que implica la ruptura de un enlace C-C y se completa con la reacción de WGS; esta vía conduce a la formación de productos gaseosos (principalmente H_2 y CO_2). Por otro lado, se observa una ruta alternativa que comienza con una deshidratación del reactivo que origina un doble enlace C=O que luego se hidrogena (para lo cual se requiere suministro de H_2 externo o generado in situ), esta vía conduce mayormente a la generación de productos en fase líquida. El esquema de reacción planteado sugiere que un catalizador eficiente para el reformado en fase acuosa

de hidrocarburos oxigenados debe favorecer la primera ruta del esquema propuesto y por lo tanto tener la capacidad de:

- Deshidrogenar
- Romper enlaces C-C.
- Catalizar la reacción de WGS
- Inhibir las reacciones de metanación

Los metales del Grupo VIII, entre los cuales se encuentra el Pt que fue el seleccionado para el desarrollo de esta tesis, presentan buena actividad en la ruptura de enlaces C-C y son catalizadores promisorios para el reformado en fase acuosa de polioles [21,25,26,27].

La mayor parte de los trabajos relacionados con APR fueron realizados empleando etilenglicol y glicerol como reactivos que son polioles de dos y tres carbonos respectivamente, mientras que la cantidad de publicaciones que utilizan polioles de cinco y seis carbonos (xilitol y sorbitol) es significativamente menor.

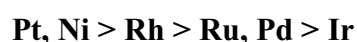
II.3.1. Condiciones de operación en APR.

Las condiciones de operación utilizadas en la mayoría de las investigaciones consultadas son las siguientes:

- Temperatura: 483 K y Presión: 22.4 bar
- Temperatura: 498 K y Presión: 25.8 o 29.3 bar
- Temperatura: 538 K y Presión 51.4 o 56 bar

La elección de estas condiciones se debe a que el reformado de compuestos oxigenados (sorbitol) es termodinámicamente favorable a temperaturas mayores a 400 K [23]. Por otro lado la conversión del reactivo se desfavorece cuando la temperatura es menor (400 K) y a temperaturas mayores de 550 K se promueven las reacciones laterales. La presión de operación debe ser tal que el proceso ocurra en fase líquida, por lo tanto para soluciones diluidas de reactivos se acepta que la presión sea superior a la presión de vapor del agua a la temperatura correspondiente.

Los primeros estudios de APR, empleando etilenglicol como reactivo oxigenado, mostraron que la naturaleza del metal empleado influye en la producción selectiva de H₂; de esta manera la conversión de etilenglicol a 483 y 498 K [29] disminuyó de acuerdo al siguiente orden:



Si bien tanto Ni como Pt y Pd mostraron niveles de conversión de etilenglicol altos en estas condiciones, sólo el Pt y el Pd mostraron selectividad relativamente alta hacia H₂. Rh, Ru y Ni fueron más selectivos a la formación de alcanos que es una reacción que consume H₂. En las condiciones de reacción antes mencionadas el Ni presenta una importante desactivación. Estos primeros estudios mostraron al Pt como un catalizador promisorio para APR debido a su actividad, selectividad y estabilidad cuando el producto deseado es H₂. La influencia del soporte también fue investigada empleando catalizadores de Pt soportados sobre diferentes óxidos (Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂). Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/ZrO₂ fueron activos y selectivos hacia la producción de H₂ en APR de etilenglicol [23].

Tal como se mencionó antes, las materias primas más estudiadas en el proceso de APR fueron etilenglicol y glicerol [28,29,30,31,32]. Por ejemplo, Davda et al. [32] reportaron resultados de APR de solución acuosa etilenglicol 10% p/p a 498 K y 22 bar utilizando como catalizadores diferentes metales (Pt, Pd, Rh, Ru y Ni) soportados sobre sílice. Obtuvieron mayor selectividad hacia la formación de H_2 cuando se empleó Pd ($S_{H_2} = 98.5\%$, conversión a productos gaseosos de 3%) y Pt ($S_{H_2} = 77.9\%$, conversión a productos gaseosos de 21%). Los demás metales resultaron menos selectivos hacia la formación de H_2 : Ni ($S_{H_2} = 57\%$, conversión a productos gaseosos de 2.3%), Ru ($S_{H_2} = 7\%$, conversión a productos gaseosos de 26%), Rh ($S_{H_2} = 0.17\%$, conversión a productos gaseosos de 15%). La baja selectividad de los catalizadores de Ru y Rh sugiere que en estos casos fue más importante el aporte de reacciones de metanación y/o de Fischer-Tropsch que consumen hidrógeno. Respecto de la selectividad hacia la formación de alcanos, el orden fue inverso Rh(60%), Ru(58%), Ni(13%), Pt(7%), Pd(0%). Cabe destacar que el catalizador de Ni soportado sobre sílice mostró una rápida desactivación.

Compuestos oxigenados más complejos fueron también sometidos a ensayos de APR. Dumesic et al. [21] informaron resultados de APR de diferentes compuestos oxigenados como glucosa, glicerol, sorbitol, etilenglicol y metanol utilizando un catalizador de Pt soportado sobre nanofibras de γ -alúmina [21]. Las condiciones experimentales empleadas incluían temperaturas de reacción de 498 y 538 K, presiones de 29 y 56 bar respectivamente y alimentaciones con exceso de agua (1% en peso de compuesto oxigenado). La selectividad hacia H_2 fue más alta para los compuestos oxigenados de cadena más corta (metanol 99%, etilenglicol, 96% glicerol 75%, sorbitol 66%, glucosa 50%) para un amplio rango de conversión de reactivo (50-99%).

II.3.2. Reformado en fase acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados simples

Existen numerosos trabajos sobre APR de glicerol empleando catalizadores de Pt a temperaturas entre 400 y 650 K y presiones entre 1 y 75 bar [33,34,35,36,37,38,39]. Luo et. al. estudiaron el efecto de la composición del catalizador (contenido de metal) y las condiciones de reacción para catalizadores basados en Pt/Al₂O₃ y encontraron que para un contenido de Pt de 1% p/p aproximadamente se obtiene un máximo rendimiento a H₂ (40%); sin embargo, la selectividad a H₂ permanece casi constante (70%) en el rango de composición estudiado (0.3%-1.2% de Pt). Asimismo observaron que al aumentar la temperatura crece el rendimiento a H₂, sin embargo el aumento de temperatura debe ser acompañado con el correspondiente aumento de presión y esto genera una limitación operativa importante. En APR de etilenglicol empleando Pt/Al₂O₃ también se observó un importante efecto de la concentración de Pt (0.16 a 3.43% en peso) en el catalizador sobre la conversión de sustrato en productos gaseosos (de 0.4 a 3.4 %) en condiciones de control químico [28], probablemente debido a la mayor disponibilidad de sitios metálicos del catalizador. Otros autores [40] mostraron que en APR de etilenglicol (sobre Pt/C) la producción de H₂ (a 523 K y 25 bar) aumenta con el contenido de Pt, pero solo hasta 6% de Pt; catalizadores con mayor concentración de metal no mostraron variación en la producción de H₂. Estos resultados sugieren que a mayor carga metálica la superficie puede sufrir sinterización en las condiciones de reacción.

El efecto del tamaño de partícula de Pt sobre el APR de glicerol fue estudiado por Lehnert et al. [34]. Estos autores encontraron que la selectividad hacia hidrógeno se incrementó con el aumento de tamaño de las partículas de platino de 78 % (a 1.6 nm) a 95 % (a 3.2 nm), mientras que la actividad no se vió afectada ya que la conversión de glicerol se mantuvo alrededor del 20%. Cuando aumenta el tamaño de partícula disminuyen la cantidad de átomos de metal en bordes y esquinas, incrementándose la

cantidad de átomos en los sitios denominados terraza. Por lo tanto los resultados obtenidos sugieren que la adsorción de reactivos para la posterior ruptura del enlace C-C se debe realizar preferentemente en sitios del tipo terraza. No se encontraron estudios semejantes empleando materias primas más complejas.

La influencia de la naturaleza del soporte en el reformado en fase acuosa de glicerol con catalizadores basados en Pt fue estudiada por Menezes et al. [37] y los resultados obtenidos a 498 K mostraron que con Pt(1.44%)/MgO y Pt(1.13%)/ZrO₂ se obtuvo una fase gaseosa más rica en hidrógeno. Otros autores [31] también mostraron que catalizadores de Pt(0.7-0.8) sobre sólidos con mayor densidad de sitios básicos presentaron mayores conversiones a productos gaseosos (APR de glicerol), siendo Pt/MgO el más activo (48% de conversión a productos gaseosos, selectividad hacia H₂ 60%), sin embargo su baja estabilidad en las condiciones de reacción lo hace inaplicable. Ciftci et al. [29] reportaron que en APR (498 K y 29 bar) de glicerol sobre Pt/Al₂O₃ el soporte sufre una transformación de fase, de γ -alumina a bohemita, resultando un catalizador más activo en la deshidratación de glicerol. Cabe remarcar que el catalizador (metal/soporte) empleado en APR debe ser resistente a las condiciones extremas de temperatura, presión y exceso de agua al cual se lo somete.

El reformado en fase acuosa de glicerol fue también estudiado empleando catalizadores basados en metales no-nobles, especialmente Ni, siendo su principal desventaja la sinterización que sufre este metal en las condiciones de reacción. Shabaker et al. [38] evaluaron el reformado en fase acuosa de glicerol sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃, NiSn/Al₂O₃, Ni Raney y catalizadores Raney-NiSn a 498 y 538 K. Mientras Ni/Al₂O₃ y NiSn/Al₂O₃ presentaron una fuerte desactivación debido principalmente a la sinterización, Ni-Raney y NiSn-Raney exhibieron buena estabilidad con el tiempo. La

adición de Sn al Raney-Ni mejoró la selectividad hacia la producción de H₂ debido a que disminuyó la formación de metano mientras la conversión a productos gaseosos se mantuvo constante en aproximadamente 90%. Una diferencia clave entre catalizadores basados en Ni y catalizadores basados en Pt en APR es que el CO y CO₂ reaccionan con H₂ para formar metano sobre catalizadores de Ni, mientras que la producción de metano sobre catalizadores de Pt soportado se produce por deshidratación/hidrogenación y posterior rotura del enlace C-C [41].

II.3.3. Reformado en fase acuosa (APR) de xilitol y sorbitol.

En años más recientes se ha avanzado en el estudio de azúcares y compuestos oxigenados derivados de biomasa tales como xilitol y sorbitol como materias primas para la reacción de APR, siendo ésta una reacción versátil que permite obtener selectivamente combustibles gaseosos (H₂ o gas de síntesis) o productos líquidos, especialmente alcanos, según el tipo de catalizador empleado. Concretamente, se ha informado en literatura la obtención de alcanos [42,43,44,45], como así también la producción selectiva de H₂ [21,30,46,47,48,49] mediante APR de xilitol y sorbitol. Los resultados de estos estudios muestran que se pueden obtener alcanos cuando se utiliza un catalizador bifuncional que posee sitios metálicos y ácidos (metal soportado en sólidos ácidos como SiO₂-Al₂O₃, zeolitas, etc.). De acuerdo con el esquema propuesto en la Figura II.4, el mecanismo de reacción conducente a la obtención de alcanos involucra una primera etapa en el cual el reactivo pierde una molécula de agua (deshidratación) catalizada por un sitio ácido. En una segunda etapa, el reactivo es hidrogenado sobre un sitio metálico, lo cual requiere de la presencia de H₂ ya sea externo, generado in situ o de alguna molécula que pueda cederlo [42]. En este

mecanismo es imprescindible la presencia de sitios ácidos e H_2 para llegar en una etapa final a pentano o hexano según se parta de xilitol o sorbitol.

Por otra parte, cuando el producto de interés es el H_2 , el mecanismo de reacción comienza con una deshidrogenación tal cual se muestra en la Figura II.4 seguida de decarbonilación; ambas reacciones ocurren sobre sitios metálicos [47]. De esta forma surge un concepto primario de selectividad inicial donde el reactivo puede inicialmente deshidrogenarse sobre un sitio metálico, lo cual favorecerá la formación de H_2 , o bien deshidratarse sobre un sitio ácido, lo cual favorecerá la formación de alcanos y otros compuestos líquidos con menos átomos de O. Para la producción selectiva de H_2 se debe favorecer en primer lugar la reacción de deshidrogenación frente a la de deshidratación y obtener de esta forma, la mayor cantidad de productos gaseosos, minimizando a su vez la cantidad de productos condensables. Adicionalmente, se debe favorecer la formación de H_2 respecto de los demás productos gaseosos, para lo cual se debe a su vez encontrar un catalizador que favorezca la reacción de WGS de manera de convertir todo el CO con el agua presente en exceso en CO_2 y más H_2 y evitar las reacciones de metanación que consumen H_2 . Cabe remarcar que el H_2 formado puede ser también utilizado para hidrogenar otros productos líquidos formados mediante reacciones de deshidratación de los reactivos.

La información disponible en bibliografía sobre APR de polialcoholes con 5 o 6 átomos de carbono muestra que en general se trabajan con altas cargas de platino (alrededor del 5% p/p), temperaturas de reacción entre 450 y 550 K y presiones de 30 y 60 bar; asimismo el reactivo suele alimentarse diluido en agua (1-10% p/p). Por ejemplo, catalizadores basados en Pt con cargas metálicas 4 y 5% en peso resultaron muy activos y estables en APR de sorbitol y xilitol, siendo la principal desventaja su

contenido relativamente alto de Pt. Sobre estos catalizadores [47,48] se observó que al disminuir la velocidad espacial aumenta la conversión total y también la conversión a productos gaseosos tal cual era esperable, a la vez que disminuye la selectividad hacia H_2 , lo cual se debe a que su consumo en reacciones laterales. El máximo rendimiento a H_2 informado hasta el momento en APR de xilitol y sorbitol fue de 32% y 21% respectivamente obtenidos sobre 5%Pt/ Al_2O_3 (T=498 K y 29.3 bar). Por otro lado, se ha comprobado [47] que el rendimiento a H_2 disminuye con el aumento del tamaño del reactivo (sustratos de cadena de carbonos más larga presentan menores rendimientos a H_2). Por su parte la selectividad a alcanos muestra una tendencia completamente opuesta, siendo mayor cuando la cadena carbonada del reactivo es más larga.

Se han estudiado diferentes soportes (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 y diferentes tipos de carbón, como así también soportes basados en Nb) en el reformado en fase acuosa de xilitol y sorbitol. La SiO_2 resultó inestable en las condiciones de reacción ya que se disuelve en la solución acuosa en las condiciones de APR [50]. El máximo rendimiento a H_2 obtenido utilizando 4%Pt/ TiO_2 a 498K y 29 bar de presión fue de 20% cuando se alimentó una solución de 10% de xilitol en agua [48]. Soportes basados en Nb presentaron alta densidad de sitios ácidos y por lo tanto catalizadores de Pt soportados sobre estos sólidos fueron altamente selectivos hacia la formación de alcanos [43]. La relación sitios metálicos/sitios ácidos del catalizador influye en la distribución de productos de reacción según se ha reportado para APR de sorbitol empleando catalizadores metálicos (Pt, Pd e Ir sobre ZrO_2) [51]. Según la bibliografía consultada, Pt/ Al_2O_3 fue el catalizador más activo, selectivo y estable para la producción de H_2 . Sin embargo aún no existe en la literatura un estudio sistemático de la influencia del contenido de Pt del catalizador sobre la producción de H_2 .

La composición de la fase líquida obtenida durante el reformado en fase acuosa de compuestos oxigenados derivados de biomasa empleando catalizadores basados en Pt incluye numerosos compuestos provenientes de las sucesivas etapas de deshidratación e hidrogenación [52,53,54,55]. Por ejemplo, para el APR de sorbitol se encontraron más de 260 productos formados en la fase condensada, aunque solo 25 a 30 de ellos presentaron concentraciones significativas y el resto solo aparecieron en concentraciones despreciables (trazas). Entre los principales productos líquidos se pueden mencionar cetonas, alcoholes, furanos, éteres cíclicos, ácidos carboxílicos, entre otros. La composición de la fase líquida varió con la velocidad espacial, aumentando la selectividad a compuestos de 6 carbonos (C₆) (de 19 a 31%) cuando aumenta la velocidad espacial (de 0.6 a 3.0 h⁻¹) [56]. Esto se debe a que la fragmentación del sorbitol es menos probable cuando el tiempo de contacto es menor. La cantidad de productos disminuye cuando la molécula de sustrato es menos compleja. A su vez cuando se estudió la influencia de la concentración de sustrato en la alimentación sobre la distribución de productos de reacción, se observó que la conversión de sorbitol en productos líquidos aumenta en forma lineal cuando aumenta la concentración de alimentación. Por lo tanto si se pretende fomentar la conversión en productos gaseosos conviene trabajar a concentraciones de reactivo más baja (1-10%).

La utilización de un medio líquido, particularmente en presencia de gran exceso de agua, puede afectar negativamente la estabilidad del catalizador, y uno de los factores claves al evaluar la factibilidad económica de un proceso es la estabilidad del catalizador. Sin embargo en la literatura hay pocas publicaciones que muestren resultados de caracterización de catalizadores después de ser utilizados en reacción en condiciones iguales o similares a las utilizadas en APR (temperatura, presión y exceso de agua). Kim et al. [56] informaron que para un proceso de hidrodeoxigenación de

polioles (sorbitol y manitol), llevado a cabo en condiciones similares al APR (518 K, 62 bar), empleando catalizadores basados en Pt (Pt/Zr-P y Pt-ReO/C), Pt/Zr-P pierde 97% de su superficie BET y 86 % de los sitios de Pt expuestos, mientras que Pt-ReO/C sólo pierde 17% de su superficie BET y la cantidad de sitios de Pt expuestos se multiplica por un factor de 3.5. Estos resultados indican que el C utilizado como soporte es más estable que Zr-P en las condiciones de reacción mientras el ReO estabiliza la fase metálica impidiendo la aglomeración de partículas de Pt.

II.4. Resumen

El proceso de reformado de compuestos oxigenados involucra esencialmente dos etapas consecutivas: 1) la descomposición del reactivo oxigenado y 2) reacción de WGS. Los que mostraron mayor actividad y selectividad fueron los catalizadores de Pt; sin embargo la carga de metal fue elevada en muchos casos y por lo tanto, teniendo en cuenta el costo del metal, es necesario optimizar el proceso en cuanto al contenido de Pt y a la utilización de soportes que contribuyan a maximizar los rendimientos a H₂.

Un aspecto que no es tenido en cuenta en la bibliografía en general es el análisis de parámetros como la productividad de H₂ (mmol/h g_{cat}) en función de variables de operación (WHSV, T, P entre otros) con el objetivo de lograr que sea viable producir H₂ a través de APR de compuestos derivados de biomasa.

Por otra parte es necesario efectuar un estudio más detallado de la viabilidad de los procesos que tenga en cuenta la producción de H₂ en relación al costo y la vida útil del catalizador, la energía invertida en alcanzar la temperatura y presión de operación y los beneficios medioambientales derivados del uso del H₂ producido como vector energético.

Respecto de la producción de hidrógeno por reformado de glicerol con vapor de agua. El desafío principal que se plantea es la optimización en cuanto a la actividad y estabilidad del o los catalizadores empleados, la temperatura de operación y la productividad de H₂ por unidad de masa de catalizador.

Por otra parte si se quiere producir H₂ a partir de compuestos más complejos (como xilitol y sorbitol), el reformado en fase acuosa es la opción más factible. Sin embargo es importante establecer las condiciones más favorables (contenido de metal, WHSV, concentración de reactivo) para mejorar la productividad de H₂ y disminuir la conversión en productos condensables. Es necesario un estudio de los catalizadores utilizados en reacción para determinar posibles modificaciones en la superficie tanto del soporte como del metal.

II.5. Referencias

-
- [1] Silva, J. M.; Soria, M. A.; Madeira, L. M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 42 (2015) 1187-2113.
- [2] Wang, X. D.; Li, S. R.; Wang, H.; Liu, B.; Ma X. B. *Energ. Fuel* 22 (2008) 4285-4291.
- [3] Adhikari, S.; Fernando S. D.; Haryanto A. *Energ. Fuel*. 21 (2007) 2306- 2310.
- [4] Sutar, P.N.; Vaidya, P. D.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 1645-1649.
- [5] Alcalá, R.; Mavrikakis, M.; Dumesic J.A. *J. Catal.* 218 (2003) 178–190.
- [6] Sánchez, E. A.; D'Angelo, M. A.; Comelli, R. A. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5902–5907.
- [7] Zhang, B.; Tang, X.; Li, Y.; Xu, Y.; Shen, W. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2367 – 2373.
- [8] Adhikari, S.; Fernando, S. D.; To, S. D. F.; Bricka, R. M.; Steele, P. H.; Haryanto, A. *Energ. Fuel* 22 (2008) 1220-1226.
- [9] Kim, S. M.; Woo, S. I. *ChemSusChem* 5 (2012) 1513-1522.
- [10] Sánchez, E. A.; Comelli, R. A. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 14740–14746.
- [11] Trimm. D. L. *Catalysis Today* 37 (1997) 233-238.
- [12] Cheng, C. K.; Foo, S. Y.; Adesina, A. A. *Catalysis Communications* 12 (2010) 292–298.
- [13] Meryemoglu, B.; Hesenov, A.; Irmak, S.; Atanur, O. M.; Erbatur, O. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12580 – 12587.
- [14] Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3982
- [15] Pompeo, F.; Santori, G.; Nichio, N. N. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8912-8920.
- [16] Bobadilla, L. F.; Penkova, A.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5704-5712.
- [17] Cheng, C. K.; Foo, S. Y.; Adesina, A. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10804–10817

-
- [18] Montini, T.; Singh, R.; Das, P.; Lorenzut, B.; Bertero, N.; Riello, P.; Benedetti, A.; Giambastiani, G.; Bianchini, C.; Zinoviev, S.; Miertus, S.; Fornasiero, P. *ChemSusChem* 3 (2010) 619 – 628.
- [19] Kunkes E. L.; Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 693–698.
- [20] Hirai, T.; Ikenaga, N. O.; Miyake, T.; Suzuki, T. *Energ. Fuel* 19 (2005) 1761-1762
- [21] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 418 (2002). 964-967.
- [22] Cortright, R. D. *Vehic. Power and Prop.* 2005 IEEE Conf.
- [23] Davda, R.R.; Shabaker, J.W. Huber, G.W. ; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 171-186.
- [24] Krilin, A. V.; Warna, J.; Tokarev, A. V.; Murzin, D. Yu. *Ind. Eng. Chem. Res* 53 (2014) 4580-4588.
- [25] Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3105-3112.
- [26] Palo, D. R.; Dagle, R. A.; Holladay, J. D. *Chem. Rev.* 2007, 107, 3992–4021.
- [27] Xie, F.; Chu, X.; Hu, H.; Qiao, M.; Yan, S.; Zhu, Y.; He, H.; Fan, K.; Li, H.; Zong, B.; Zhang, X. *J. Catal.* 241 (2006) 211-220.
- [28] Shabaker, J. W.; Davda, R. R.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* 215 (2003) 344-352.
- [29] Ciftci, A.; Peng, B.; Jentys, A.; Lercher, J. A.; Hensen, E. J. M. *Appl. Catal. A: General* 431-432 (2012) 113-119.
- [30] Kim, H.; Park, H.; Kim, T.; Jeong, K.; Chae, H.; Jeong, S.; Lee, C.; Kim, C. *Catal. Today* 185 (2012) 73-80.
- [31] Guo, Y.; Azmat, M. U.; Liu, X.; Wang, Y.; Lu, G. *Applied Energy* 92 (2012) 218-223.
- [32] Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Appl. Catal. B: Environmental* 43(2003) 13-26.
- [33] Luo, N.; Fu, X.; Cao, F.; Xiao, T.; Edwards, P. P. *Fuel* 87 (2008) 3483-3489
- [34] Lehnert, K.; Claus, P. *Catal. Commun.* 9 (2008) 2543-2546.
- [35] Iriondo, A.; Barrio, V. L.; Cambra, J. F.; Arias, P. L.; Güemez, M. B.; Navarro, R. M.; Sánchez-Sánchez, M. C.; Fierro, J. L. G. *Top. Catal.* 49 (2008) 46-58.

-
- [36] Wen, G.; Xu, Y.; Ma, H.; Xu, Z.; Tian, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6657-6666
- [37] Menezes, A. O.; Rodrigues, M. T.; Zimmaro, A.; Borges, L. E. P.; Fraga, M. *Renew. Energ.* 36 (2011) 595-599
- [38] Shabaker, J. W. ; Huber, G. W. ; Dumesic, J. A. *J. Catal.* 222 (2004) 180–191
- [39] Özgür, D. O.; Uysal, B. Z. *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 822-826.
- [40] Kim, T.W.; Kim, M.C.; Yang, Y.C.; Y.R. Kim, Y.R.; Jeong, S.Y.; Kim, C.U. *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 15236-15243.
- [41] Vaidya, P. D.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. Technol.* (2009) 32, No. 10, 1463–1469.
- [42] Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1549-1551.
- [43] West, R. M.; Tucker, M. H.; Braden, D. J.; Dumesic, J. A. . *Catal. Commun.* 10 (2009) 1743-1746.
- [44] Li, N.; Huber, G. W. *J. Catal.* 270 (2010) 48-59.
- [45] Jiang. T.; Wang, T.; Ma, L.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhang; X. *Appl. Energ.* 90 (2012) 51-57.
- [46] Tokarev, A. V.; Krilin, A. V.; Murzina E. V.; Eränen, K.; Kustov, L. M.; Murzin, D. Yu.; Mikkola, J. P. *Int. J. Hydrogen Energy* 35(2010) 12642-12649.
- [47] Krilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Salmi, T.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. Yu. *Appl. Catal. A: General* 435-436 (2012) 172-180.
- [48] Krilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Salmi, T.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. Yu. *Catal. Today* 223 (2014) 97-107.
- [49] Krilin, A. V.; Hasse, B.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Baeva, G. N.; Bragina, G. O.; Stakheev, A. Yu.; Rautio, A.; Salmi, T.; Etzold, B. J. M.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. Yu. *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 387-401.
- [50] Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Catal. Lett.* Vol. 88 (2003).
- [51] Vilcocq, L.; Cabiac, A.; Especel, C.; Lacombe, S.; Duprez, D. *Catal. Today* 242 (2015) 91–100.
- [52] Krilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Murzina, E. V.; Kustov, L. M.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. Yu. *ChemSusChem* 3 (2010) 708–718.

[53] Godina, L. I.; Krilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Murzin, D. Yu. *ACS Catalysis* (2015) 2989–3005.

[54] Li, N.; Tompsett, G. A.; Zhang, T.; Shi, J.; Wyman, C. E.; Huber, G. W. *Green Chem.* 13 (2011) 91-101.

[55] Li, N.; Tompsett, G. A.; Huber, G. W. *ChemSusChem* 3 (2010) 1154–1157.

[56] Kim, Y. T.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. *J. Catal.* 304 (2013) 72-85.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

ÍNDICE

III.1	Reactivos, soportes, drogas y gases empleados.....	III.1
III.2	Preparación de catalizadores.....	III.2
III.2.1	Descripción del equipo de calcinación.....	III.3
III.3	Técnicas empleadas para la caracterización de los soportes y catalizadores.....	III.5
III.3.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	III.5
III.3.1.1	Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X.....	III.5
III.3.1.2	Condiciones experimentales.....	III.7
III.3.2	Determinación del área superficial específica.....	III.7
III.3.2.1	Método BET (Brunauer, Emmet y Teller).....	III.7
III.3.2.2	Condiciones experimentales.....	III.10
III.3.3	Espectroscopía de Absorción Atómica.....	III.11
III.3.3.1	Ley de Beer.....	III.11
III.3.3.2	Fundamento del Análisis por Absorción Atómica.....	III.12
III.3.3.3	Condiciones experimentales.....	III.13
III.3.4	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).....	III.13
III.3.4.1	Generalidades.....	III.13
III.3.4.2	Condiciones experimentales para el ICP-AES.....	III.17
III.3.5	Quimisorción de hidrógeno.....	III.17
III.3.5.1	Descripción de la técnica.....	III.17
III.3.5.2	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III.19
III.3.6	Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH ₃).....	III.23
III.3.6.1	Descripción del equipo de TPD de NH ₃	III.23
III.3.6.2	Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	III.24
III.3.7	Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD de CO ₂): Determinación del número de sitios básicos superficiales.....	III.29

III.3.7.1	Descripción del equipo de TPD de CO ₂	III.29
III.3.7.2	Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	III.31
III.3.8	Espectroscopía IR.....	III.34
III.3.8.1	Generalidades de la técnica.....	III.34
III.3.8.2	Espectroscopia IR empleando piridina como molécula sonda.....	III.35
III.3.8.3	Procedimiento y condiciones experimentales.....	III.37
III.4	Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción.....	III.38
III.4.1	Técnica de oxidación a temperatura programada (TPO).....	III.38
III.4.2	Parte experimental de la técnica de TPO.....	III.38
III.5	Equipos empleados para ensayos catalíticos.....	III.41
III.5.1	Descripción del equipo de reacción de reformado de glicerol con vapor de agua.....	III.41
III.5.2	Descripción del equipo de reacción de reformado en fase acuosa (APR).....	III.44
III.6	Referencias.....	III.47

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL.

III.1. Reactivos, soportes, drogas y gases empleados.

III.1.1. Gases

- Hidrógeno: AGA 4.5.
- Nitrógeno: AGA 4.5.
- Aire:AGA, calidad industrial.
- Helio:AGA 4.5.

III.1.2. Reactivos

- Glicerol $\geq 99\%$, marca Sigma Aldrich
- Sorbitol $\geq 98\%$, marca Sigma
- Xilitol $\geq 99\%$, marca Sigma
- Agua: deionizada.

III.1.3. Soportes comerciales

- Sílice comercial–Grace Davison G62
- Alumina comercial Cyanamid Ketjen CK300
- MgO Carlo Erba (99.7%)
- Ceria comercial – Rhodia HSA5
- n-propóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)
- Titania comercial Hombifine N, Sachtleben Chemie

III.1.4. Drogas empleadas en la síntesis de catalizadores

- Ácido cloroplatínico 99.995% marca Aldrich
- Nitrato de tetraminplatino 99.99% marca Aldrich

III.2. Preparación de catalizadores.

En el desarrollo de esta tesis se emplearon catalizadores de Pt soportado sobre sólidos de diferente naturaleza. Para el reformado de glicerol con vapor de agua se prepararon catalizadores con un contenido de Pt de 0.50 % en peso, los cuales se detallan a continuación:

- Pt(0.50)/Al₂O₃
- Pt(0.50)/SiO₂-I(a partir de ácido cloroplatínico)
- Pt(0.50)/SiO₂-II (a partir de nitrato de tetraminplatino)
- Pt(0.50)/MgO
- Pt(0.50)/TiO₂

Los catalizadores preparados para ser evaluados en la reacción de Water Gas Shift (WGS) fueron:

- Pt(0.50)/ TiO₂
- Pt(0.50)/CeO₂
- Pt(0.50)/ZrO₂

Los detalles de la preparación de estos catalizadores, así como los resultados de los ensayos de caracterización y de actividad catalítica se encuentran en el Capítulo V.

Para el reformado en fase acuosa, se prepararon los siguientes catalizadores (entre paréntesis se lee el contenido de Pt en % en peso):

- Pt(0.30)/Al₂O₃
- Pt(0.57)/Al₂O₃
- Pt(1.50)/Al₂O₃

- Pt(2.77)/Al₂O₃
- Pt(0.50)/SiO₂

En el Capítulo VI de esta tesis se detallan tanto la preparación como la caracterización de estos catalizadores, así como su desempeño en reacción.

Todos los catalizadores listados anteriormente, previo a los ensayos de actividad catalítica fueron tratados en aire e hidrógeno en el equipo que se describe a continuación.

III.2.1. Descripción del equipo de calcinación

El equipo empleado para realizar los tratamientos térmicos necesarios para la preparación de los catalizadores, ya sean éstos realizados en aire o nitrógeno, se muestra en la Figura III.1:

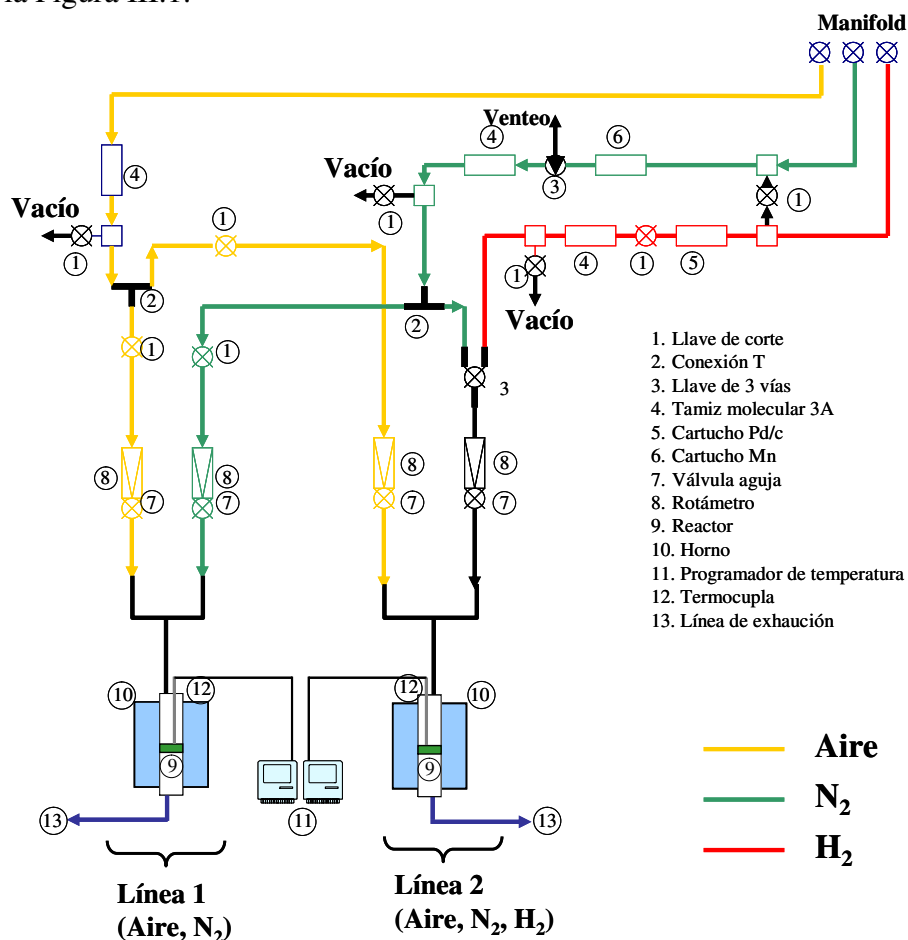


Figura III.1. Equipo de calcinación

Este equipo de calcinación puede usarse con tres gases distintos para lo cual posee un sistema de llaves que permiten realizar las conexiones deseadas. Las muestras pueden tratarse en aire, nitrógeno o hidrógeno.

El aire y nitrógeno se emplean para tratamientos de calcinación de catalizadores y soportes, mientras que el hidrógeno se emplea para procesos de reducción de la fase metálica de los catalizadores.

Ambas líneas están provistas de llaves de corte que permiten el pasaje o corte del flujo de nitrógeno, aire o hidrógeno a sus respectivos rotámetros, a través de los cuales es posible graduar los caudales volumétricos de dichos gases.

El reactor donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos es de vidrio y opera como reactor de lecho fijo continuo con flujo pasante de gas. Este reactor posee una vaina donde se coloca una termocupla (Tipo K) que permite controlar y medir la temperatura en el reactor, la cual a su vez, se hallan conectadas a un controlador-programador de temperatura que opera con una tensión de 220 V.

La línea de aire está provista de un cartucho conteniendo zeolita 3A que permite eliminar el agua que pudiera contener el aire, mientras que las líneas de nitrógeno e hidrógeno están provistas de cartuchos de zeolita 3A y cartuchos (deoxo) de Mn y Pd/C respectivamente, que permiten eliminar el oxígeno que pudiese estar presente en estos gases. Periódicamente, tanto la zeolita como el deoxo se regeneran siguiendo los siguientes procedimientos.

Regeneración de zeolita 3A

El cartucho utilizado se regenera a una temperatura de 623 K en vacío durante 6 h para eliminar el agua retenida en los canales de la zeolita. Finalizada la regeneración, se suspende el calentamiento y se deja enfriar el cartucho que contiene a la zeolita hasta temperatura ambiente manteniendo el vacío.

Regeneración del deoxo de Mn

Se regenera a una temperatura de 623 K durante 6 h mediante el pasaje continuo de un flujo de hidrógeno (25 ml/min) a través del cartucho que contiene al deoxo a los fines de eliminar el oxígeno.

La regeneración del deoxo de Mn es completa cuando se observa un cambio del color marrón (no regenerado, el Mn se encuentra como Mn^{+4} formando MnO_2) al color verde claro (regenerado, el Mn se encuentra como Mn^{+2}).

III.3. Técnicas empleadas para la caracterización de los soportes y catalizadores

III.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para caracterizar las fases presentes en los catalizadores sólidos brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en materiales cristalinos.

III.3.1.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X

El fundamento del método de difracción de rayos X, radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que el cristal, de acuerdo a las leyes óptica, puede producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

La técnica de difracción de rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación

difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ .

En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Ecuación III.1})$$

Donde:

θ : ángulo de difracción (grados)

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å)

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å)

n : número entero que representa el orden de reflexión

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado, mientras que los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima. Los localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente.

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. La posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. La intensidad de los haces difractados por un cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por lo tanto, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [1].

III.3.1.2. Condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. La muestra a analizar se colocó sobre un portamuestra y se hizo incidir sobre ella una radiación monocromática CuK_α con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y con un filtro de Ni.

Los ángulos de barrido se seleccionaron de acuerdo a las características de las muestras a analizar. La radiación difractada se colecta por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma de rayos X proporciona información sobre la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X que suministrarán la información necesaria para poder, a fin de poder determinar la estructura cristalina de las muestras.

III.3.2. Determinación del área superficial específica.

III.3.2.1. Método BET (Brunauer, Emmet y Teller).

Se determinó la superficie específica por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) para todos los catalizadores y soportes. El método BET es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N_2) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K en el caso del N_2).

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [2]:

1. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas

2. No hay heterogeneidad superficial, o sea no hay adsorción preferente sobre ningún punto de la superficie
3. Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.
4. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para las demás, siendo igual el mecanismo para las capas segunda en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico utilizado por Langmuir, sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias que, para poder ser resueltas, se supone que los calores desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación, mientras que la primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto equivale a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante son similares al estado líquido.

El cálculo se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada, la cual se presenta a continuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación III.2})$$

Donde:

V: volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato

P₀: presión de saturación del N₂ a 77 K

V_m: volumen de gas requerido para formar una monocapa

P/P_0 : presión relativa

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta según la Ecuación III-3:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ecuación III.3})$$

E_1 : calor de adsorción

E_2 : calor de condensación

R: constante de los gases ideales

T: temperatura absoluta

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0.05 y 0.3. Representando $P/V \cdot (P_0 - P)$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta la Ecuación III-2 se obtiene una recta cuya pendiente es $(C - 1)/V_m \cdot C$ y la ordenada al origen es $1/V_m \cdot C$, de manera tal que definiendo :

$$\alpha = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

se determinan V_m por la ecuación:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{Ecuación III.4})$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora le valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores que definen a α y β junto con la superficie específica dada por la Ecuación III-5:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_o \cdot \sigma}{v_m \cdot m} \quad (\text{Ecuación III.5})$$

Donde:

S_g : superficie específica (m^2/g)

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa (ml)

v_m : volumen molar = 22400 ml/mol

N_0 : número de Avogadro = $6.03 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol

m : masa de muestra (g)

σ : área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida = 16.2 \AA^2 a 77 K

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ en la ecuación se obtiene finalmente la Ecuación III-6 que permite determinar la superficie específica por el método BET:

$$S_g = \frac{4.35 \cdot V_m}{m} \quad (\text{Ecuación III.6})$$

III.3.2.2. Condiciones experimentales

La determinación de isothermas de adsorción de N_2 a 77 K mediante un método volumétrico se realizó en un sortómetro Quantochrome Nova 1000. Las muestras fueron desgasadas previamente a 523 K en vacío.

Luego se introdujeron sucesivas cargas de gas (N_2) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando pasar el tiempo suficiente (30 s) para lograr el equilibrio en cada punto, con una tolerancia del 5 % a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma se puede obtener la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Finalmente, se modelan los resultados por aplicación de la ecuación de BET linealizada para poder determinar así la superficie específica requerida.

III.3.3. Espectroscopía de Absorción Atómica

La emisión de radiación característica de cada elemento y la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento, forman la base de la absorción atómica de llama.

Una sustancia absorbe radiación electromagnética sólo cuando la energía de dicha radiación corresponde a la energía necesaria para ocasionar algún cambio químico en la molécula. Estos cambios pueden ser electrónicos (cambio en la energía de los electrones distribuidos alrededor de los átomos de la molécula), vibracionales (cambios en la separación promedio de los núcleos de dos o más átomos), y rotacionales (rotación de un dipolo químico). Se necesita una energía más alta para que se efectúen transiciones electrónicas (cambios) que la que se necesita para que se efectúen transiciones rotacionales o vibracionales. Por lo tanto, las transiciones electrónicas son ocasionadas por acción de la luz visible y ultravioleta; en tanto que los cambios rotacionales y vibracionales son ocasionados por absorción de luz infrarroja o de mayor longitud.

III.3.3.1. Ley de Beer

Esta ley establece que la cantidad de luz o energía absorbida por una solución es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. Cuya relación matemática de la ley es la siguiente:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Donde:

a = absorptividad, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una

longitud de onda específica.

b = espesor de la celda.

c = concentración de la muestra.

En sentido estricto la ley de Beer es aplicable únicamente a energía radiante monocromática.

III.3.3.2. Fundamento del Análisis por Absorción Atómica

La espectroscopía de absorción atómica, se basa en hacer pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. La Figura III.2 muestra un esquema del equipo de espectroscopía de absorción atómica

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector.

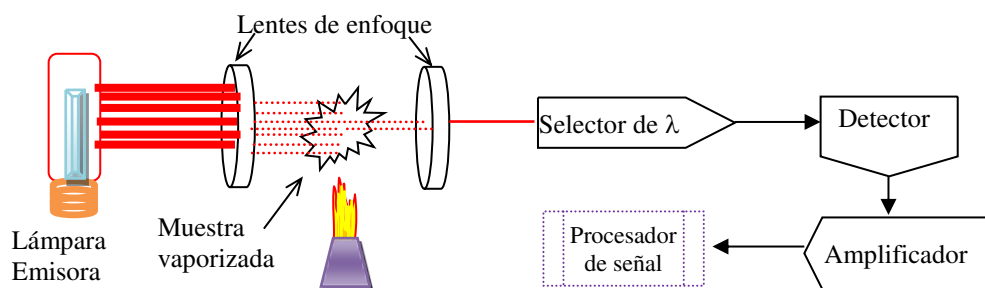


Figura III.2. Esquema del equipo de absorción atómica

La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La

absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

III.3.3.3. Condiciones experimentales

Previo a la determinación de metales por medio de la técnica de espectroscopía de absorción atómica, la muestra fue sometida a un tratamiento de manera de lograr la total disolución de la misma. El procedimiento consistió en un ataque de la muestra con una solución de H₂SO₄ preparada mezclando volúmenes iguales de agua y de ácido. La mezcla se calentó mediante una plancha calefactora a 423 K hasta disolución total de la muestra sólida. Luego, se enrasó a un volumen previamente establecido y se diluyó nuevamente para determinar así el contenido de metal por absorción atómica.

III.3.4. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

III.3.4.1. Generalidades.

La espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección (partes por billón) y bajo costo económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis del contenido elemental de sólidos. Se basa en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de Ar generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. La intensidad de esta emisión es indicativa de la concentración del elemento dentro de la muestra [3]. La Figura III.3 muestra un

esquema del equipo de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente utilizado.

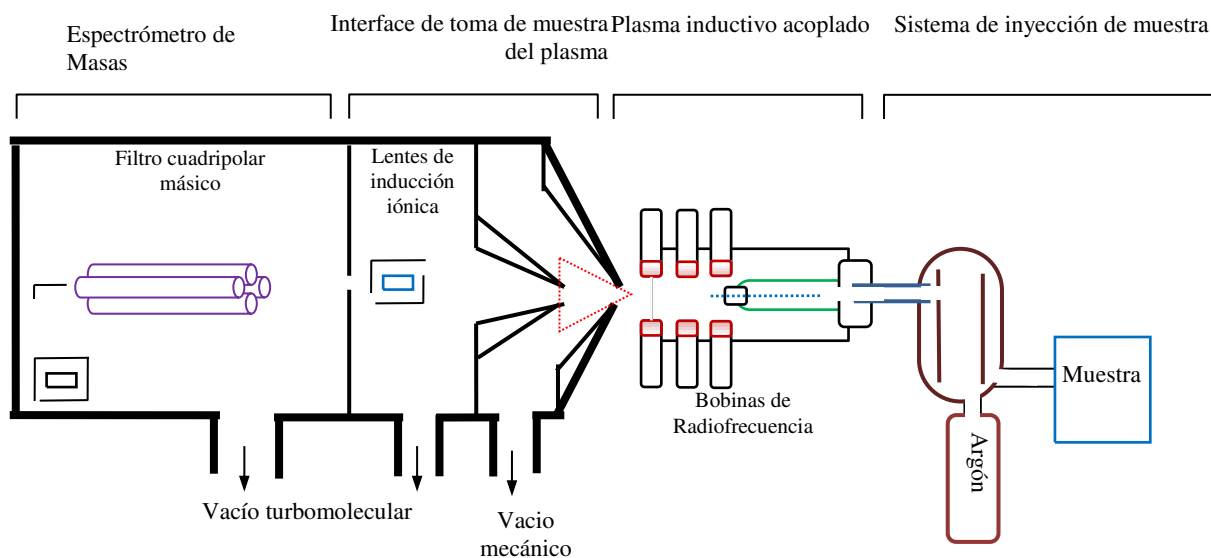


Figura III.3. Equipo de espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo.

El análisis por ICP comienza con la dilución a trazas de la muestra a analizar, luego una alícuota es sometida a atomización al pasar por un orificio estrecho. La inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador, donde se consigue la atomización, por efecto Venturi, de la vena líquida que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

Podemos definir un plasma como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura (8.000 K) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros ó átomos excitados. Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. Brevemente, la generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados

siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia. En la Figura III.4 se muestran los procesos de generación de plasma.

Por efecto Joule, que involucran fricción iónica y electrónica, se consiguen energías elevadas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8.000 K en las zonas de máxima intensidad del campo.

Coexistiendo con el plasma encontramos al menos las siguientes especies iónicas: electrones (e^-), iones de argón (Ar^+), átomos de argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+), neutras (Ar_2^0) y excitadas (Ar_2^*). Con este conjunto de especies, es de esperar que se produzcan procesos de recombinación radiante del tipo:

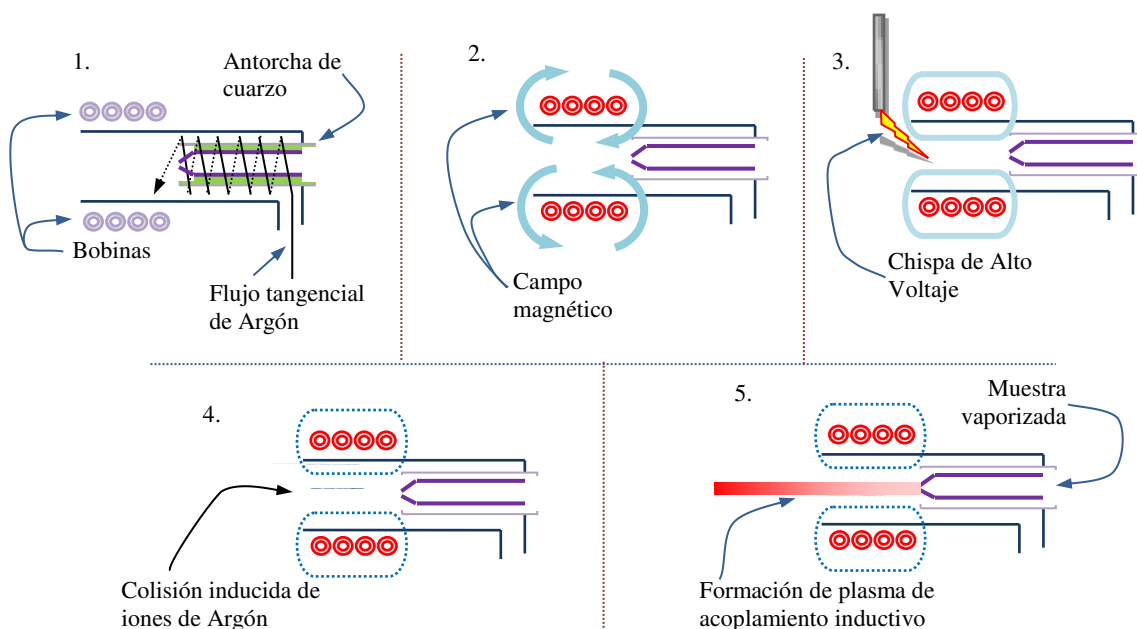
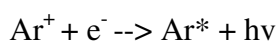
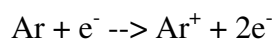


Figura III.4. Procesos de generación de plasma

Este tipo de procesos explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación. Por lo general la antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar.

En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10.000 K. La muestra es calentada por conducción y radiación cuando atraviesa el plasma. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5.000 a 7.000 K.

El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán y aquellos átomos con valores inferiores a 10 eV lo harán en más de un 50%. Es decir el Ar es una fuente de ionización eficiente. Luego tanto el plasma como los iones de la muestra pasan al policromador que sirve para separar las líneas espectrales de los diferentes elementos. Pueden distinguirse dos tipos de instrumentos de ICP-AES:

- Los espectrómetros de lectura directa que poseen varias ranuras de detección prealineadas que permiten la detección simultánea de todos los elementos de interés. En este diseño, las líneas analíticas, por ejemplo el tipo de elementos medidos, no pueden cambiarse con facilidad.
- Los espectrómetros secuenciales más flexibles que utilizan sólo un canal donde los diferentes elementos son detectados secuencialmente al rotar el monocromador, lo que obviamente ocupa mucho más tiempo que el enfoque simultáneo.

III.3.4.2. Condiciones experimentales para el ICP-AES

Se pesó una determinada cantidad de muestra (0.1 g), se agregó 20 ml de H₂SO₄ (49% v/v), luego se colocó sobre una plancha calefactora a 723 K durante 2 horas a reflujo para evitar la evaporación del agua, a fin de asegurar la completa disociación de los cationes metálicos en la muestra. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó para lograr una concentración determinada. Luego se colocó una alícuota en el nebulizador del ICP y se midió la cantidad de átomos del catión M por volumen de muestra, por lo tanto se pudo determinar la cantidad porcentual en peso del catión M en la muestra sólida inicial. Esta concentración se determinó en un equipo Perkin-Elmer Optima 2100 DV.

III.3.5. Quimisorción de hidrógeno.

III.3.5.1. Descripción de la técnica.

La quimisorción selectiva de gases, en este caso particular utilizando H₂, es un método que brinda información acerca de la dispersión de la fase metálica soportada, esto es, da idea de la relación entre átomos superficiales expuestos y átomos metálicos totales presentes en el catalizador. Los átomos superficiales son precisamente los que se pueden cuantificar a partir de la adsorción química sobre los mismos, de las moléculas de un gas seleccionado. La dispersión metálica (D_M) se define como:

$$D_M = \frac{n_M^S}{n_M^T}$$

donde:

n_M^S : número de átomos de metal M en la superficie.

n_M^T : número total de átomos de metal M.

Esta técnica consiste en establecer la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa de gas quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente solo a los átomos metálicos superficiales sin difundir al interior de la partícula de metal. El gas se encuentra químicamente adsorbido a la superficie metálica, a diferencia del método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), en el que el gas está adsorbido físicamente y no selectivamente sobre toda la superficie.

En el método de quimisorción es importante conocer las condiciones experimentales en las cuales el gas se adsorbe sobre los metales y su correspondiente estequiometría. La estequiometría de adsorción se determina midiendo la adsorción sobre un metal puro de área superficial conocida.

Los gases más comúnmente utilizados en experimentos de quimisorción son H_2 , O_2 y CO [4,5,6], los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales. En este trabajo de Tesis, se utiliza la quimisorción de H_2 de las muestras de catalizadores metálicos para determinar la dispersión metálica y poder relacionar dicho valor con la actividad catalítica obtenida en la reacción.

Existen al menos dos métodos comúnmente empleados para llevar a cabo la quimisorción del H_2 sobre la superficie metálica: quimisorción volumétrica estática de H_2 (que es utilizado en este trabajo de tesis) y quimisorción por pulsos de H_2 a baja temperatura.

La quimisorción volumétrica estática en la cantidad de moléculas remanentes en la fase gas, después del contacto de una cantidad conocida de gas con la muestra de

catalizador. La cantidad de moléculas adsorbidas se puede obtener por diferencia entre la cantidad de gas presente inicialmente en un volumen calibrado y la cantidad remanente en la fase gas una vez alcanzado el equilibrio. Se utiliza un transductor electrónico de presión para seguir los cambios de presión, a través de los cuales, y conociendo los volúmenes de los recintos involucrados, podemos calcular las cantidades de gas. A presiones muy bajas y temperatura ambiente, los gases tienen un comportamiento cercano al ideal y entonces serían aplicables las leyes de los gases ideales. En este caso la dispersión metálica de los catalizadores se obtuvo por el método de la doble isoterma [7], utilizando el modelo de adsorción de Langmuir. Este método consiste en determinar el hidrógeno total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible, cuyos valores de cantidad adsorbida se extrapolan a presión cero y se restan. El H₂ quimisorbido en forma irreversible es la diferencia entre el total y el reversible, a partir de la cual se calcula la cantidad de átomos de metal expuestos si la estequiometría de adsorción es conocida.

El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión. Por otro lado, su principal desventaja es la lentitud de la medición, debido a que la fase gas y el catalizador deben alcanzar el equilibrio en cada punto de medida para obtener resultados representativos y confiables.

III.3.5.2. Procedimiento y condiciones experimentales

En el esquema de la Figura III.5, el volumen de la tubería de vidrio (13) es conocido, al igual que el volumen del reactor (1) que contiene la muestra. Ambos volúmenes fueron calibrados con helio; en particular, el volumen muerto del reactor se midió en cada experimento con la muestra a analizar cargada (esto permite descontar el volumen que ocupa el catalizador).

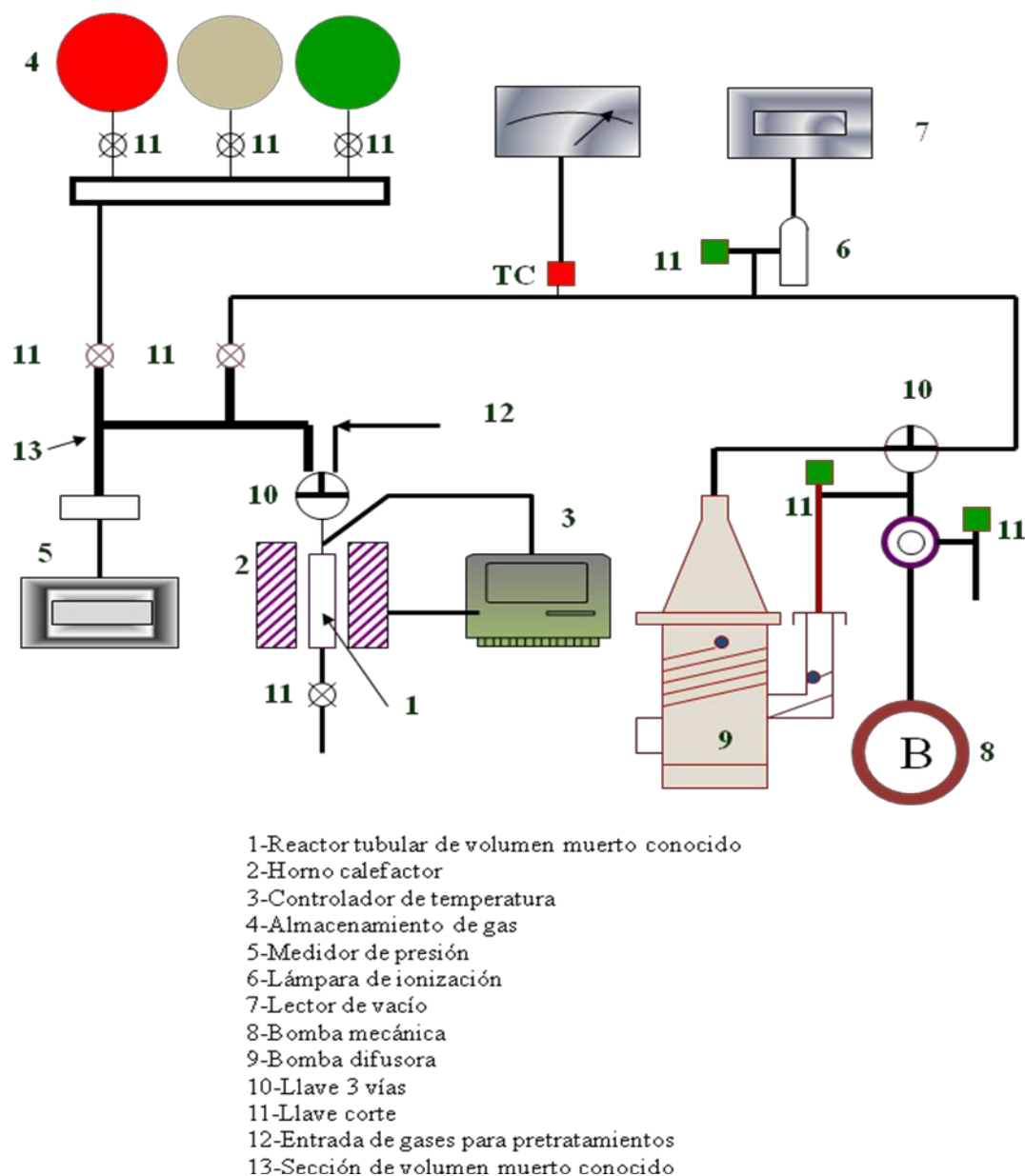


Figura III.5: Equipo volumétrico estático para quimisorción selectiva de gases.

Previo a realizar la quimisorción, es necesario realizar la reducción de la muestra en un flujo de H_2 de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ a 573 K . Finalizado el pretratamiento, se cerró el pasaje de H_2 (12) y la válvula de salida del reactor (11), y se conectó el reactor (1) al equipo volumétrico para realizar la evacuación del sistema generalmente a la temperatura de reducción, mediante una bomba mecánica (8) acoplada a una bomba

difusora de aceite Varian (9). El vacío inicial alcanzado en todos los casos fue de alrededor de $5 \cdot 10^{-5}$ torr medido con un sistema dual de sensores Pirani de termocupla (7) (vacío primario) y lámpara de ionización (6)(alto vacío, marca MKS). Finalizado el período de evacuación a alta temperatura, se enfría el sistema hasta temperatura ambiente, que fue la temperatura a la cual se realizaron las mediciones de volumen de gas quimisorbido en función de la presión. Se tomaron cinco puntos para cada isoterma, a presiones entre 2 y 100 mmHg.

Para construir una isoterma el procedimiento consiste en admitir cargas de H_2 a la sección de volumen muerto conocido y medir la presión (P_1); luego se realiza la expansión de este volumen de H_2 al reactor (1) con la muestra pretratada, se deja estabilizar el sistema por 15 minutos y se mide la nueva presión de equilibrio (P_2).

El volumen total de hidrógeno quimisorbido en este punto, se calcula mediante la Ecuación III.10:

$$V_1^T = [P_1 \cdot V_S - P_2 \cdot (V_S + V_R)] \cdot \frac{298}{T \cdot 1 \text{ atm}} \quad (\text{Ecuación III.7})$$

donde:

V_1^T : Volumen total de hidrógeno adsorbido en el punto 1 de la isoterma (ml).

P_1 : Presión de hidrógeno admitida en la sección (13)(torr).

P_2 : Presión alcanzada por el sistema luego de la expansión al reactor (torr).

V_S : Volumen de la sección (13) (ml).

V_R : Volumen muerto del reactor (ml).

Luego de medida la presión final (P_2), se cierra la válvula entre la sección (13) y el reactor. A continuación, se admite H_2 que corresponde a la P_1 del segundo punto de la

isoterma. La nueva cantidad de hidrógeno incorporada al sistema se calculada considerando la cantidad de hidrógeno remanente del punto anterior. Los siguientes puntos de la isoterma se miden de la misma manera, considerando siempre el remanente de hidrógeno del punto anterior. Así, la ecuación para la medición de los restantes puntos de la isoterma queda:

$$V_i^T = \left[(P_i - P_{i-1}) \cdot V_S - P_i^* \cdot (V_S + V_R) + P_{i-1}^* \cdot V_R \right] \cdot \frac{298}{T \cdot 1 \text{ atm}} \quad (\text{Ecuación III.8})$$

donde ahora:

V_i^T : volumen total de hidrógeno adsorbido en el punto i (cm^3).

P_i : presión de hidrógeno admitida en la sección (13)(Figura III.2) para el punto i (torr).

P_{i-1}^* : presión final del punto $i-1$ (torr).

P_i^* : presión alcanzada en el punto i luego de la expansión del H_2 al reactor (atm).

Finalizada la lectura de todos los puntos de la isoterma, se evacúa nuevamente el sistema hasta $5 \cdot 10^{-5}$ torr a temperatura ambiente durante 1 hora. Esto elimina el hidrógeno quimisorbido reversiblemente. A continuación, se realiza la segunda isoterma de adsorción. Los volúmenes total y reversible de hidrógeno adsorbido se obtienen linealizando la isoterma de Langmuir, y utilizando los últimos cuatro puntos a mayor presión. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtiene el volumen de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente (V_{H_2}). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal v_{H_2} se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$v_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2} \cdot \text{PM}}{m_c \cdot w} \quad (\text{Ecuación III.9})$$

donde:

V_{H_2} : volumen de hidrógeno quimisorbido (l).

PM: peso atómico del metal ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

m_c : masa de catalizador (g).

w: carga metálica del catalizador ($\text{g}_{\text{metal}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

A partir de v_{H_2} , los valores porcentuales de las dispersiones metálicas se obtienen con la ecuación:

$$D(\%) = \frac{v_{H_2} \cdot v}{R \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 1 \text{ atm}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación III.10})$$

donde:

v: estequiometría de la quimisorción del hidrógeno sobre el metal (moles $\text{metal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$).

R: constante universal de los gases ($1.\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Basándose en la bibliografía [8,9,10], se adoptó valor unitario para v en el caso de Pt.

III.3.6. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH_3).

III.3.6.1. Descripción del equipo de TPD de NH_3

La técnica de desorción a temperatura programada consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una dada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama) o un espectrómetro de masas. En la Figura III.6 se muestra el equipo empleado para estas experiencias.

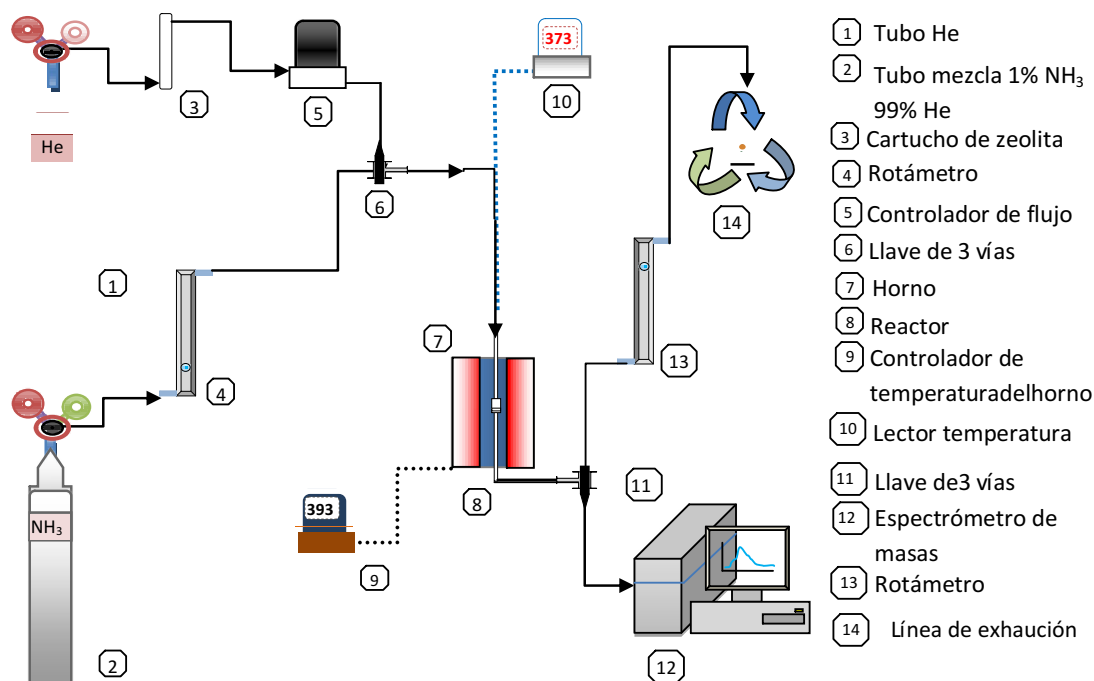


Figura III.6. Equipo de desorción de amoníaco a temperatura programada

III.3.6.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH₃

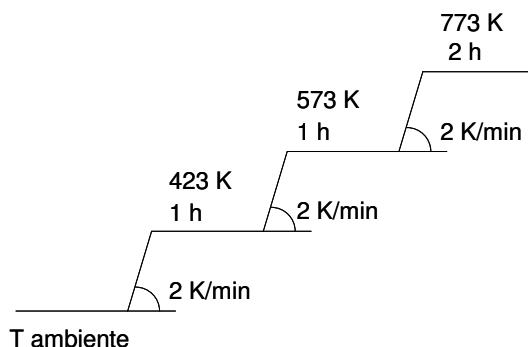
Mediante esta técnica y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato lo que permite caracterizar distintos tipos de sitios activos superficiales. Así, para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH₃. Se empleó la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada para determinar la densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en un catalizador sólido.

Las experiencias de TPD de NH₃ constaron de cuatro etapas:

1. Pretratamiento de la muestra a analizar
2. Adsorción de NH₃ y barrido
3. Desorción de NH₃ a temperatura programada
4. Determinación de la cantidad y fuerza de sitios ácidos

1. Pretratamiento de la muestra a analizar

Previo a la adsorción, los catalizadores fueron pretratados a 773 K durante dos horas en atmósfera de helio. De esta manera se eliminó de la superficie cualquier impureza que podría estar adsorbida. La rampa de temperatura utilizada en este pretratamiento fue la siguiente:



Para realizar estas experiencias se utilizaron 150 mg de cada catalizador y se empleó un reactor de cuarzo ya que en algunos casos la temperatura de desorción puede llegar a 1073 K. El pretratamiento en He se realizó con un caudal de 60 ml/min el cual ingresó al reactor mediante la llave de tres vías (6) previo pasar por un controlador de flujo másico (5). La llave (15) a la salida del reactor permitió que la salida del reactor fuera enviada a exhaustión. El caudal de helio fue verificado mediante el rotámetro (16). La temperatura durante el pretratamiento fue controlada por un programador-controlador de temperatura (14). Finalizado el pretratamiento de la muestra, se enfrió el reactor hasta 373 K sin modificar el caudal de helio.

2. Adsorción de NH₃ y barrido

Previo a la adsorción se prendió el espectrómetro de masas que en esta experiencia se utilizó como detector y mediante el cual se siguió la evolución de determinadas señales. Mediante la llave a la salida del reactor (15) se permitió que ingrese He al espectrómetro de masas. Se abrieron las válvulas y se encendió el filamento del espectrómetro de masas. Se confeccionó a través del sistema de

adquisición de datos (18) un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH_3 . Las señales de los fragmentos seguidos (relación masa/carga (m/e)) fueron:

m/e: 4 (He)

m/e: 14 (N_2 - NH_3)

m/e: 15 (NH_3)

m/e: 16 (NH_3)

m/e: 17 (NH_3 + H_2O)

m/e: 18 (H_2O)

m/e: 28 (N_2)

m/e: 32 (O_2)

m/e: 44 (CO_2)

La adsorción de NH_3 se realizó a 373 K haciendo pasar una mezcla al 1% vol NH_3/He (2). El caudal de la mezcla fue de 100 ml/min, el cual se reguló mediante el rotámetro (4). La adsorción de NH_3 sobre la muestra se realizó hasta saturación de la superficie del sólido, lo cual se evidenció con la constancia en la señal de m/e: 16 correspondiente al amoníaco observada en el espectrómetro de masa. Normalmente el tiempo transcurrido hasta lograr la completa saturación de la superficie osciló entre 30 min y 1 h. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con helio (60 ml/min) para eliminar el NH_3 adsorbido físicamente a la superficie hasta lograr nuevamente una constancia en la señal indicadora de amoníaco (señal del fragmento de relación m/e: 16).

3. Desorción de NH_3 a temperatura programada

La desorción del NH_3 se realizó haciendo pasar He por el reactor (60 ml/min) y aumentando la temperatura desde 373 K (temperatura de adsorción y barrido) hasta 873

K según el catalizador, a una velocidad de 10 K/min. Durante este período se registraron las señales correspondientes en el espectrómetro de masa y la temperatura en función del tiempo.

Los datos de intensidad de las señales de los distintos fragmentos (en particular, la señal 16 característica de amoníaco) fueron graficados en función del tiempo y de la temperatura con lo cual se obtuvieron los perfiles de TPD de NH_3 correspondientes a los distintos catalizadores.

4. Determinación de la cantidad y fuerza de sitios ácidos

Al finalizar la experiencia, se convirtieron los datos adquiridos (señal correspondiente al NH_3 (m/e: 16), en amperes en función del tiempo) en velocidad de desorción de NH_3 en función del tiempo, obteniéndose de esta manera los perfiles de TPD de NH_3 para los distintos catalizadores. A modo de ejemplo se muestra el perfil de TPD de NH_3 obtenido para Al_2O_3 (Figura III.7).

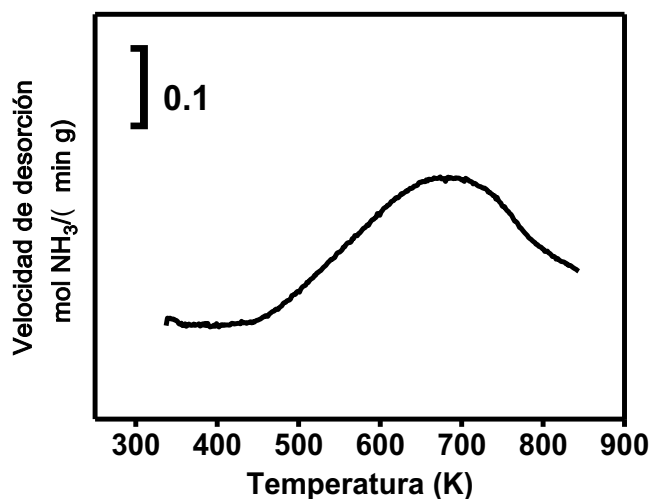


Figura III.7. Perfil de desorción de amoníaco para Al_2O_3

La velocidad de desorción de NH_3 expresada como $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}\cdot\text{min}$, se calculó mediante la Ecuación:

$$r_{\text{desNH}_3} = \frac{I_{\text{NH}_3} \cdot f}{m_{\text{cat}}} \quad (\text{Ecuación III.11})$$

Donde,

r_{desNH_3} : velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}\cdot\text{min}$)

I_{NH_3} : intensidad (Amper) de la señal correspondiente al amoníaco

f : factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{min}\cdot\text{Amper}$)

m_{cat} : masa del catalizador (g)

Para poder calcular esta velocidad de desorción se debe calcular previamente el factor de calibración, para lo cual se requiere conocer el valor de la señal correspondiente al amoníaco al finalizar la adsorción (condiciones de saturación, 1.01 % de NH_3) y al finalizar el barrido (0 % de NH_3). El factor de calibración se obtuvo de la siguiente manera:

$$f = \frac{0.0101 - 0}{I_1 - I_2} \cdot F_{\text{total}} \cdot 10^6 \quad (\text{Ecuación III.12})$$

Donde,

I_1 : intensidad de la señal 16 (Amper) correspondiente a una composición molar de NH_3 de 0.0101 mol NH_3/mol total

I_2 : intensidad de la señal 16 (Amper) correspondiente a una composición molar de NH_3 de 0 mol NH_3/mol total

F_{total} : caudal molar total (moles totales/min)

10^6 : factor para pasar de moles de NH_3 a μmoles de NH_3

Para calcular la cantidad de sitios ácidos presentes en el catalizador analizado se integró el perfil de TPD de NH_3 correspondiente. El área bajo la curva nos indica los

μmoles de NH_3 desorbidos/g de catalizador y esto nos permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos. Otra manera de expresar este resultado es como μmoles de NH_3 desorbidos/ m^2 de catalizador, utilizando la superficie específica para pasar de un valor a otro.

III.3.7. Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD de CO_2): Determinación del número de sitios básicos superficiales

Para determinar el número de sitios básicos (n_b) presente en la superficie de los catalizadores, así como también su naturaleza y la distribución de fuerza de dichos sitios básicos, se empleó la técnica de desorción de CO_2 a temperatura programada. La misma consiste en adsorber CO_2 sobre la superficie del sólido y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, al mismo tiempo que se registra la cantidad de gas desorbido.

A través de este procedimiento se realiza una titulación de los sitios básicos presentes sobre la superficie del catalizador utilizándose CO_2 como agente titulante. Se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de CO_2 reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por consiguiente, el número de moles de CO_2 irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de moles de sitios básicos.

III.3.7.1. Descripción del equipo de TPD de CO_2

Las experiencias de TPD de CO_2 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.8. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (10), sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico que dispone de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (11), que registra la temperatura del sistema. El reactor se conecta a una

válvula de tres vías (2), la que permite la admisión de N_2 o de la mezcla 3,0 % CO_2/N_2 según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías (2), a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador (13) mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador (13) consiste en un reactor de flujo cargado con catalizador Ni-Kieselghur, al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPD e H_2 . El CO_2 desorbido de la muestra reacciona con H_2 , transformándose en metano, el cual es detectado por el detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310C. Dicha señal es recogida por un sistema de adquisición de datos.

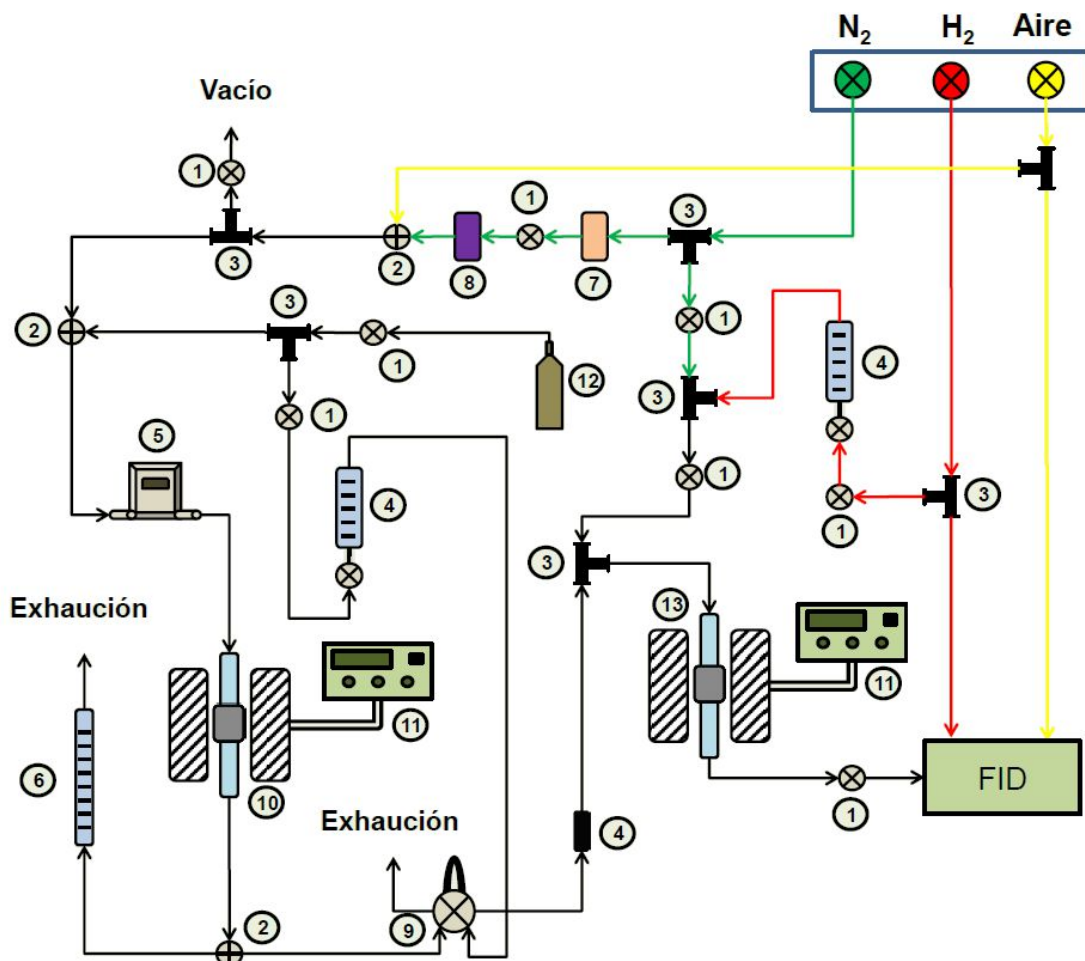


Figura III.8. Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO_2

Partes del equipo:

1. llaves de corte
2. válvula de tres vías
3. uniones metálicas tipo T
4. rotámetros
5. controlador de flujo másico
6. caudalímetro de burbuja
7. cartuchos de zeolita
8. cartucho de MnO
9. válvula de muestreo
10. reactor
11. controladores de temperatura
12. tubo de mezcla gaseosa 3,0 % CO₂/N₂
13. metanador

III.3.7.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO₂

El procedimiento seguido para realizar las experiencias de TPD de CO₂ consta de las siguientes etapas:

1. **Pretratamiento de la muestra:** Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en flujo de nitrógeno, con el fin de eliminar impurezas adsorbidas sobre su superficie (H₂O y CO₂). El pretratamiento consistió en calentar la muestra (30-50 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta 773 K, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo de N₂ hasta temperatura ambiente.
2. **Adsorción de CO₂ y barrido:** Luego del tratamiento térmico, se procedió a realizar la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente. Esto se llevó a cabo, alimentando al reactor una mezcla de 3.0 % CO₂/N₂, con un caudal de 38 ml/min durante 5 min,

logrando la saturación de la superficie del catalizador. Una vez saturada la muestra con CO_2 , se eliminó el CO_2 que se encontraba en fase gas y el fisisorbido mediante la circulación de nitrógeno (50 ml/min) por el reactor hasta lograr una señal estable en el FID.

3. **Desorción de CO_2 a temperatura programada:** Luego de la eliminación del CO_2 excedente o débilmente adsorbido, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su 773 K, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min en flujo de nitrógeno (50 ml/min). El CO_2 desorbido durante la experiencia fue convertido en metano empleando un reactor para metanación y fue detectado en el FID. De esta forma, se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo.

4. **Determinación del factor de calibración:** El factor de calibración se determinó realizando experiencias de quemado de distintas masas de carbón (Carbón activado purificado de carozo de durazno, marca Carbonac GA-160, $S_g = 900 \text{ m}^2/\text{g}$). De esta manera, un número de moles conocido de carbón fue oxidado a CO_2 en el reactor (10, en la Fig. III.8) y convertido en metano, el cual fue analizado en el detector FID. De dichas experiencias se obtuvieron para cada masa de carbón quemado, una señal de metano. Luego, por integración de dichas señales se hallaron las correspondientes áreas bajo el perfil de oxidación. Utilizando los datos de las áreas bajo la curva y teniendo en cuenta el número moles de carbón utilizado en cada experiencia, se construyó la curva de calibrado (Figura III.9). La pendiente de la recta que ajusta los puntos experimentales, es el factor de proporcionalidad entre el área del pico obtenido en el los correspondientes moles de carbón oxidado. De esta manera, el factor de calibración (f_{CO_2}) expresado en ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$) se obtiene como la inversa de la pendiente de dicha recta.

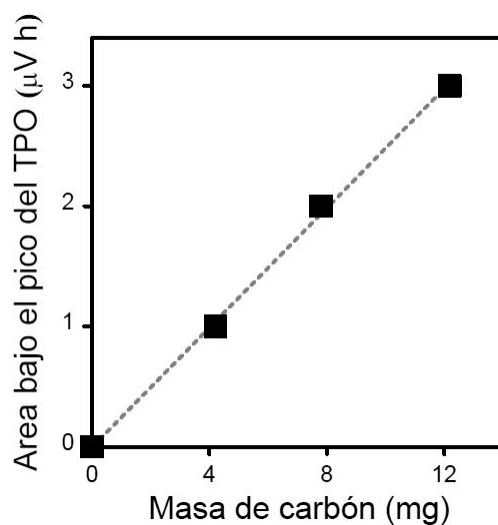


Figura III.9. Curva de calibrado del TPD de CO₂.

5. **Determinación de la densidad de sitios básicos:** A partir de la información obtenida experimentalmente correspondiente a la señal del FID (μV) vs. tiempo (h), se construyeron los perfiles de TPD de CO₂ para cada muestra analizada.

La velocidad de desorción (r_{CO_2}) se calculó por medio de la siguiente Ecuación:

$$r_{\text{CO}_2} (\mu\text{mol/h g}) = \frac{S f_{\text{CO}_2} 60}{m_{\text{cat}}} \quad (\text{Ecuación III.13})$$

donde:

r_{CO_2} es la velocidad de desorción de CO₂ (μmol/h g);

S es la señal obtenida del detector FID durante el TPD de CO₂ (μV);

f_{CO_2} es el factor de calibración (μmol CO₂/μV h)

m_{cat} es la masa del catalizador (g);

Por medio de la integración de dicho perfil se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la densidad de sitios básicos (n_b) por medio Ecuación:

$$n_b (\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{\text{CO}_2}}{m_{\text{cat}}} \quad (\text{Ecuación III.14})$$

donde:

n_b es la densidad de sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$);

A es el área bajo la curva del perfil de TPD de CO_2 ($\mu\text{V h}$);

III.3.8. Espectroscopía IR.

III.3.8.1. Generalidades de la técnica.

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda (λ) comprendidas entre 0.8 y 200 μm y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. Se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ($\lambda = 0.8$ a 2.5 μm), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a 15.15 μm) e infrarrojo lejano ($\lambda = 15.15$ a 200 μm), siendo la del infrarrojo medio la que hasta el momento actual tiene mayor aplicación analítica.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad

es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibracionales que se producen.

Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de tensión o alargamiento y de deformación o flexión. Las vibraciones de alargamiento producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace mientras que las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces.

III.3.8.2. Espectroscopia IR empleando piridina como molécula sonda

La técnica de espectroscopia IR de piridina previamente adsorbida se empleó para determinar el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie de cada catalizador ya que esta técnica permite discriminar entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través del par de electrones de su átomo de nitrógeno interaccionando así con los sitios ácidos [11, 12]. Se eligió piridina ($pK_b = 9$) en lugar de amoníaco ($pK_b = 5$) debido a su menor basicidad lo cual permitirá que se adsorba sólo en sitios ácidos de determinada fuerza.

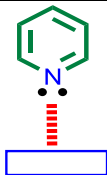
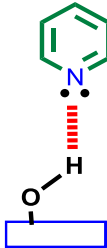
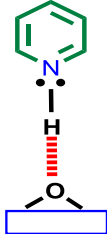
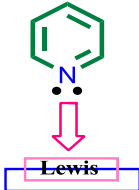
En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000 cm^{-1} (región del estiramiento de los grupos OH) nos brinda información acerca de qué tipos de sitios OH presentes en el sólido retuvieron a las moléculas de piridina y con qué fuerza, mientras que la región comprendida entre los 1400 y 1700 cm^{-1} provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del sólido.

Previo a decidir qué bandas nos interesan dentro de la región del espectro que discrimina entre sitios ácidos de Lewis o de Brønsted, cabe mencionar que el número de vibraciones esperado para la piridina, que es una molécula no lineal, puede calcularse según:

$$\text{Número de vibraciones} = 3N - 6$$

donde N es el número de átomos de la molécula en cuestión. Por lo tanto, deberían esperarse 27 vibraciones para la piridina. Sin embargo, las vibraciones que se ven en IR y son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son la ν_{19b} y ν_{8a} que corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular vía el par de electrones del átomo de nitrógeno. En la Tabla III.1 se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

Tabla III.1 Vibraciones de la molécula de piridina interaccionando con un sólido

Especie	Configuración	$\nu_{\text{CCN}}/\text{cm}^{-1}$	
		ν_{8a}	ν_{19b}
PPy (piridina fisisorbida)		1585	1445-1435
HPy (interacción de la piridina con OH de acidez débil)		1600-1580	1447-1440
BPy (interacción de la piridina con sitios Brønsted)		1640-1630	1540-1500
LPy (interacción de la piridina con sitios Lewis)		1633-1600	1460-1445

Por lo tanto, en esta zona del espectro entre $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ existen bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis (banda a 1450 cm^{-1} atribuida a la piridina enlazada a un sitio Lewis) y sitios Brønsted (banda a 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio) [13,14]. Además puede observarse en los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, la presencia de piridina fisisorbida (pico a aproximadamente 1440 cm^{-1}) pero desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

III.3.8.3. Procedimiento y condiciones experimentales

Previo a la adsorción de piridina, con la muestra calcinada se formó una delgada pastilla la cual se colocó dentro de una celda (Figura III.10) y fue tratada en vacío (aproximadamente 10^{-4} Torr) y a 673 K durante 2 h . Luego se enfría la celda hasta temperatura ambiente y se obtiene un espectro IR de la matriz. Posteriormente se inyectan en la celda $2\text{ }\mu\text{L}$ de piridina y se evacúa hasta presiones del orden de 10^{-4} Torr. Por último, se obtienen los espectros IR a temperatura ambiente y luego de evacuar a temperaturas de 303 K y 373 K . Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Shimadzu FTIR-8101M.

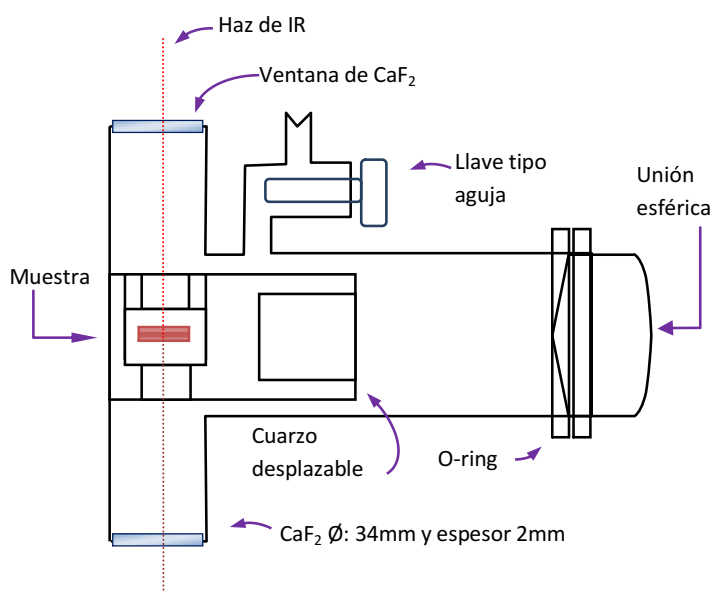


Figura III.10. Celda empleada en la espectroscopia IR de piridina

III.4. Medición del contenido de carbón de los catalizadores empleados en reacción

III.4.1. Técnica de oxidación a temperatura programada (TPO)

Es una técnica cualitativa y cuantitativa utilizada para medir la cantidad y tipo de los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores durante el transcurso de la reacción. Se basa en la oxidación de estos residuos a CO_2 en una corriente de O_2 diluido a temperatura programada.

III.4.2. Parte experimental de la técnica de TPO

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada se esquematiza en la Figura III.11 y consta de las siguientes partes:

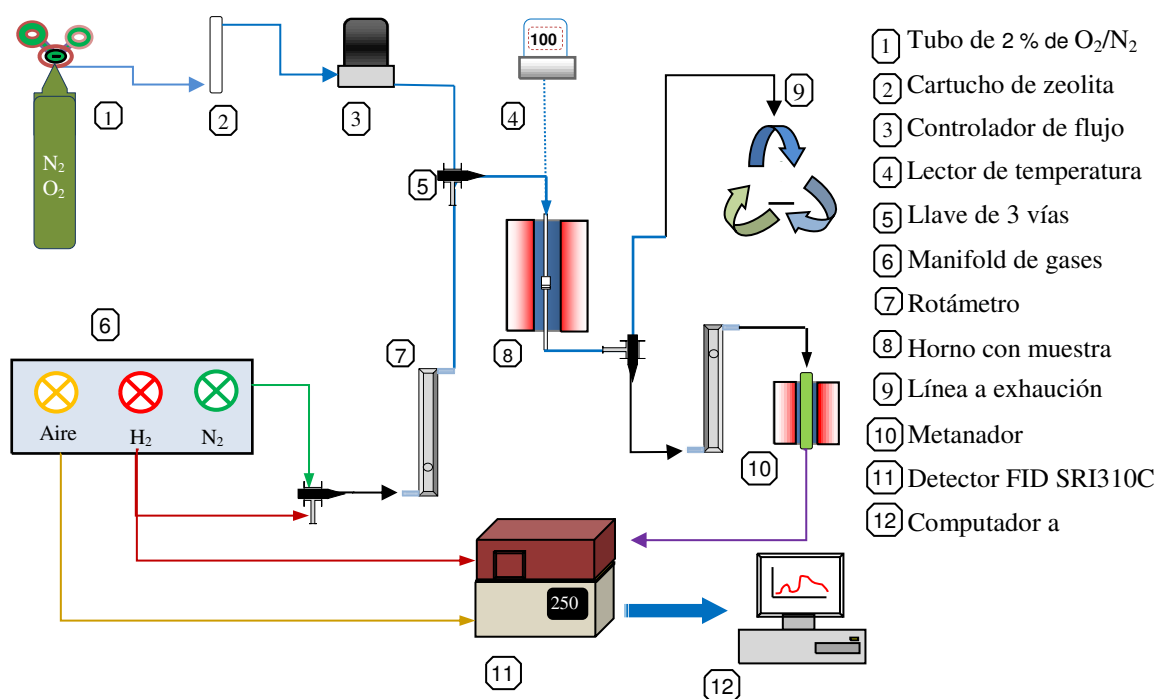


Figura III.11. Esquema del equipo de oxidación a temperatura programada (TPO)

El procedimiento para la realización de esta oxidación consiste en colocar aproximadamente 50 mg del catalizador utilizado en reacción y hacerle pasar una corriente de O₂ (2% vol) diluida en nitrógeno. Luego, se aumenta la temperatura del reactor a una velocidad de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1073 K. De esta manera se produce el quemado del carbón formado durante la reacción catalítica y es convertido en CO₂, el cual debe ser transformado en metano para poder ser cuantificado mediante un detector de ionización de llama (FID). Para llevar a cabo esta metanación, los gases de salida del reactor junto con H₂, se hacen pasar por un reactor conteniendo un catalizador de Ni/Kieselguhr que permita la conversión completa de CO₂ en CH₄. Luego, los gases son conducidos al detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310 C y se mide la evolución de la señal y de la temperatura en función del tiempo mediante un software específico.

Previo a realizar las cuantificaciones del carbón depositado sobre los catalizadores empleados reacción, se debió calibrar el equipo de oxidación a temperatura programada, obteniéndose un factor de calibración f que luego nos permitirá transformar la señal de salida del FID en μmol de C por unidad de tiempo.

Determinación del factor de calibración (f)

El factor de calibración se determinó realizando experiencias de temperatura programada de oxidación (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón. El carbón fue pretratado en atmósfera de N₂ a 773 K durante 1 hora para eliminar las impurezas que pudiera tener adsorbidas.

Las condiciones en las que se llevó a cabo el ensayo fueron las siguientes:

Caudal de la mezcla 2 % vol O₂/N₂ que circula por el reactor de TPO: 60 ml/min.

Caudal de hidrógeno que circula por el reactor metanador: 60 ml/min.

Caudal de aire en el FID: 300 ml/min.

Caudal de hidrógeno en el FID: 17 ml/min.

Temperatura en el reactor metanador: 673 K.

Programación de temperatura a la cual se realizó el TPO:

Temperatura inicial: 298 K.

Temperatura final: 1073 K.

Velocidad de calentamiento: 10 K/min.

Para cada masa de carbón empleada en las experiencias de TPO se obtienen los perfiles y por integración de los mismos se calculan las áreas correspondientes que se emplearon luego para construir la curva de calibrado (Figura III.12)

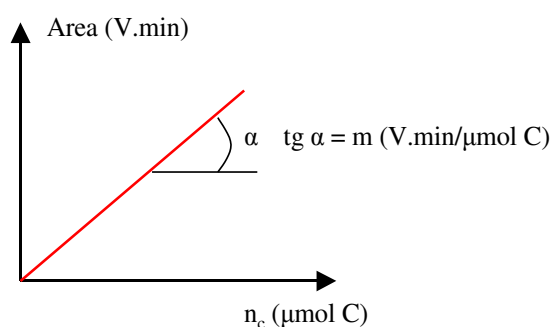


Figura III.12. Curva de calibrado para el detector FID.

Con el dato de la pendiente m de la curva de calibrado del detector FID se determinó el factor de calibración f mediante la siguiente ecuación:

$$f = \frac{1}{m} \quad (\text{Ecuación III.15})$$

Donde:

f ($\mu\text{mol C/V.min}$).

m ($\text{V.min}/\mu\text{mol C}$).

La Figura III.13 es un ejemplo de curva de Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

De las experiencias realizadas se concluye que el factor de calibración f fue de $110 \mu\text{mol C/V.min}$.

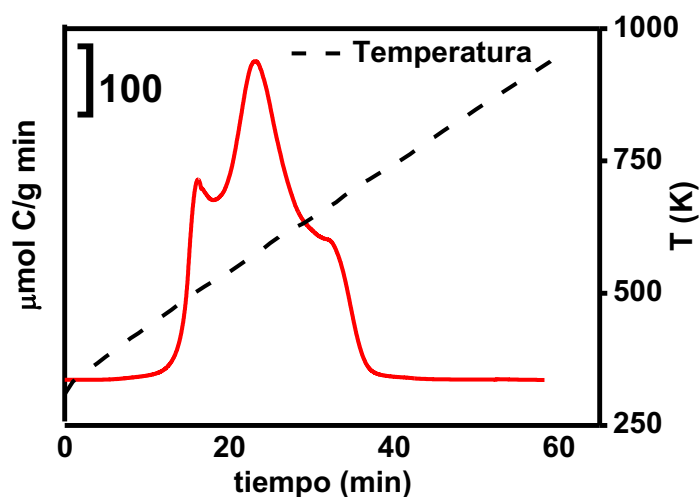


Figura III.13. Perfil de oxidación a temperatura programada

[Pt/TiO₂ luego de 3 h de reacción a 623 K en reformado de glicerol con vapor de agua]

III.5. Equipos empleados para ensayos catalíticos.

III.5.1. Descripción del equipo de reacción de reformado de glicerol con vapor de agua

La reacción de reformado de glicerol con vapor de agua se llevó a cabo en el equipo de reacción mostrado en la Figura III.14, en un reactor de lecho fijo con flujo continuo de He.

Para la alimentación de los gases al reactor, el equipo cuenta con una llave de tres vías con la cual se selecciona el gas que pasará por el reactor según se requiera (H₂

o He). Para la reducción se utiliza flujo de H₂ (caudal de H₂: 30 cm³/min), y durante la reacción se utiliza flujo de He (en condiciones estándares el caudal de He empleado es de 10 cm³/min). El caudal de cada gas se controla mediante su respectivo controlador de flujo másico (marca MKS).

La solución acuosa de glicerol se alimenta mediante una bomba de jeringa marca Cole-Parmer serie 74900, la misma circula por un vaporizador calefaccionado externamente para garantizar que llegue en fase gas a la zona de reacción. Durante la reacción, la alimentación llega al reactor diluida en una corriente de He.

El reactor (de vidrio) se coloca en un horno de manera que pueda alcanzar la temperatura adecuada durante el pretratamiento o la reacción. La temperatura del horno es controlada mediante un programador-controlador (marca Novus) y una termocupla tipo K.

Al salir del reactor, la mezcla circula por un intercambiador de calor que es enfriado externamente con hielo, en el cual se condensa el agua, el reactivo que no reaccionó y los productos de reacción condensables, mientras que aquellos productos que no son condensables permanecen en la fase gas. Entonces se forman dos fases a la salida del reactor, una gaseosa y otra líquida que es recogida periódicamente.

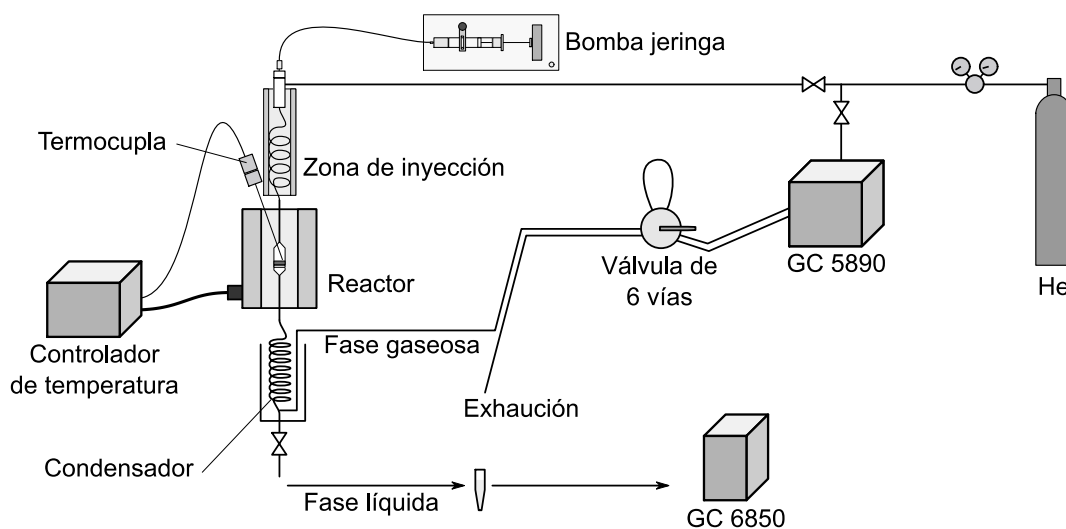


Figura III.14. Esquema del equipo de actividad catalítica para reformado de glicerol con vapor de agua.

Los productos gaseosos se envían mediante cañerías de acero inoxidable hacia una válvula de 6 vías y de ahí son conducidos hacia el cromatógrafo de gases (HP 5890) para su identificación y cuantificación on-line. El cromatógrafo de gases utilizado posee un detector de conductividad térmica (TCD) con He como gas carrier, y se empleó una columna empacada Supelco Hayesep D de 5 m y diámetro interno de 2.1 mm la cual permite separar y cuantificar los productos gaseosos formados (H_2 , CO, CO_2 , CH_4). Mediante la válvula de 6 vías se hace la inyección en línea de los productos gaseosos de la reacción en el cromatógrafo. Mientras no se realice ninguna inyección el loop está continuamente lleno. Para realizar la inyección se gira la llave y el contenido del loop es arrastrado por una corriente de He (carrier) que circula hacia el cromatógrafo de gases conectado en línea.

El efluente líquido colectado cada 30 min se analiza de manera off-line en un cromatógrafo de gases Agilent 6850. El cromatógrafo de gases utilizado posee un detector de ionización por llama (FID) y se empleó una columna capilar Innowax de 30 m (diámetro interno: 0.32 mm, espesor del film: 0.5 μ m). Se utiliza el método del estándar externo, en este caso se usó alcohol isopropílico, y de esta forma se cuantifica el reactivo no reaccionado y los productos de reacción que son condensables.

Por último, una vez finalizada la reacción, se mantiene el reactor y todas las cañerías calientes durante 30 min de manera de permitir que toda la alimentación inyectada termine de salir y no quede depositada sobre el catalizador o en las cañerías. De esta manera, el catalizador queda estabilizado y listo para ser sometido a la medición del coque formado mediante oxidación a temperatura programada.

III.5.2. Descripción del equipo de reacción de reformado en fase acuosa (APR)

La reacción de reformado en fase acuosa (APR) se llevó a cabo en el equipo de reacción mostrado en la Figura III.15, empleando un reactor de lecho fijo con flujo continuo de N_2 que permite operar a presiones moderadas (entre 1 y 60 bar).

El gas de arrastre se alimenta mediante una válvula de tres vías que permite la selección de H_2 (utilizado para la reducción del catalizador) o N_2 (utilizado como inerte en la reacción). En condiciones estándar el flujo de H_2 en el pretratamiento del catalizador es $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ y el flujo de N_2 durante la reacción es de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ para cantidades de catalizador que oscilan entre 0.1 y 0.8 g. El caudal de cada gas se controla mediante su respectivo controlador de flujo másico (marca MKS).

La alimentación, solución acuosa de sorbitol (Sigma Aldrich, 99.9%) o xilitol (Sigma Aldrich, 99.9%) y agua llega al reactor en forma líquida mediante a una bomba tipo HPLC (Alltech 310). Las corrientes de líquido y gas de arrastre se mezclan. Luego ingresan al reactor por la parte inferior en flujo ascendente.

El reactor está construido completamente en acero inoxidable 316, consta de un tubo de diámetro interno de 7.5 mm que se coloca en un horno de manera que pueda alcanzar la temperatura adecuada durante el pretratamiento o la reacción. La temperatura del horno es medida con una termocupla J colocada debajo del lecho catalítico mediante una vaina y es controlada mediante un programador-controlador (marca Novus). Para mantener la presión en el sistema se utiliza un regulador de contrapresión (Back-pressure) marca Swagelok que permite trabajar hasta 100 bar de presión.

Al salir del reactor, la mezcla circula por un intercambiador de calor construido totalmente en acero inoxidable que es enfriado externamente con hielo, con el fin de asegurar que todos los productos de reacción que son condensables permanezcan en la

fase acuosa, mientras que aquellos productos que no son condensables permanecen en la fase gas. A continuación, la mezcla circula hacia un separador de líquidos y gases donde se separan las dos fases de salida del reactor, una gaseosa que es analizada on-line y otra líquida que es recogida periódicamente para su análisis.

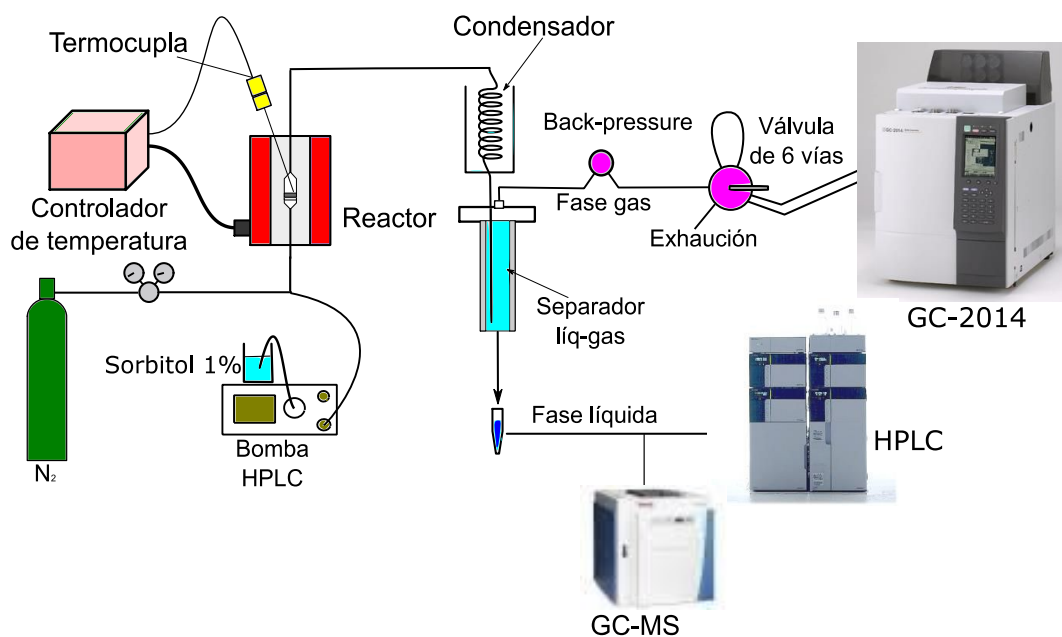


Figura III.15. Esquema del equipo de actividad catalítica para reformado en fase acuosa (APR)

Los productos gaseosos se cuantificaron on-line mediante un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-2014 equipado con una columna Hayesep D (5 m, diámetro interno de 2.1 mm) detectores de conductividad térmica (TCD) para cuantificar el H_2 y de ionización de llama (FID) para cuantificar los demás productos gaseosos (CO , CO_2 y CH_4) que previamente son convertidos en metano en un reactor de lecho fijo a 673 K con Ni/kieselguhr como catalizador. La fase condensada se colectó cada 30 min y el reactivo no reaccionado fue cuantificado mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC) en un equipo Shimadzu provisto de una columna BioRad Aminex HPX-87C (250 x4.0 mm) y detector de índice de refracción (RID).

La fase líquida también se analizó mediante GC-MS para separar e identificar los productos líquidos formados durante la reacción. Se utilizó un cromatógrafo gaseoso Thermo Scientific Trace 1300 equipado con una columna Thermo HP-5. La detección de los productos se realizó en un espectrómetro de masa Thermo Scientific ISQ acoplado al cromatógrafo. Las condiciones en la que se efectuó el análisis se muestran en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Condiciones cromatográficas para el análisis de la fase líquida por GC-MS

Tiempo de análisis	15 min
Temperatura inicial de columna	313 K
Temperatura final de la columna	523 K
Velocidad de calentamiento	15 K/min
Caudal de He	10 ml/min
Temperatura del detector	573 K
Volumen de inyección	0.1 μ l

III.6. Referencias.

- [1] “Técnicas de análisis y caracterización de materiales” Editores: Marisol Faraldos-Consuelo Goberna, Editorial CSIC, Madrid (2002)
- [2] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller E. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [3] <http://www.sas.upenn.edu/~seanjw/ICP-AES%20Index.html>
- [4] T.K. Hugues, R.H. Houston, R.P. Sieg, Proceedings of the 135th Natural Meeting, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep 4 (1959) 33.
- [5] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Merécot, L.C. Hoang, J. Barbier, J. Mol. Catal. A: Chemical 299 (1-2) (2005) 117.
- [6] J A. M. Eberhardt, E.V. Benvenuti, C.C. Moro, G.M. Tonetto, D.E. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chemical 201 (2003) 247.
- [7] Sinfelt, J. H.; Carter, J. L.; Yates, J. C. J. Catal. 24 (1972) 283-296.
- [8] T.K. Hugues, R. H. Houston, R. P. Sieg, Proceedings of the 135 th Natural Meeting, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Prep 4 (1959) 33.
- [9] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Merécot, L.-C- Hoang y J. Barbier, J. Mol. Catal. A: Chemical 299 1-2(2005)117.
- [10] A. M. Eberhardt, E. V. Benvenuti, C. C. Moro, G. M. Tonetto, D. E. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chemical, 201 (2003) 247.
- [11] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni,, J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 92 (1996) 1404.
- [12] J. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth, Catal. Today. 27 (1996) 353.
- [13] M.R. Basila, T.R Kantner, K.H. Rhee, J. Phys. Chem 68 (1964) 319
- [14] E.P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.

CAPÍTULO IV

PUESTA EN MARCHA DE LAS REACCIONES

CAPÍTULO IV: PUESTA EN MARCHA DE LAS REACCIONES.

ÍNDICE

IV.1 Reformado con vapor de agua.....	IV.1
IV.1.1 Selección de las condiciones de reacción.....	IV.1
IV.1.2 Análisis de la fase gaseosa.....	IV.3
IV.1.3 Análisis de la fase líquida.....	IV.5
IV.1.4 Ensayos sin catalizador.....	IV.7
IV.1.5 Estudio de la existencia de limitaciones difusionales.....	IV.8
IV.1.6 Reproducibilidad de los resultados catalíticos.....	IV.11
IV.2 Reformado en fase acuosa (APR).....	IV.12
IV.2.1 Selección de las condiciones de reacción.....	IV.12
IV.2.2 Análisis de la fase gaseosa.....	IV.14
IV.2.3 Análisis de la fase líquida.....	IV.17
IV.2.4 Ensayos sin catalizador.....	IV.20
IV.2.5 Estudio de la existencia de limitaciones a la transferencia de masa externas e internas.....	IV.21
IV.2.6 Estudio de la existencia de limitaciones a la transferencia de calor externas e internas.....	IV.23
IV.2.7 Reproducibilidad de los resultados catalíticos.....	IV.25
IV.3 Resumen.....	IV.27
IV.4 Referencias.....	IV.28

CAPÍTULO IV: PUESTA EN MARCHA DE LAS REACCIONES

IV.1. Reformado con vapor de agua

IV.1.1. Selección de las condiciones de reacción

En este proceso el sustrato se hace reaccionar con vapor de agua en presencia de un catalizador para producir hidrógeno o gas de síntesis. El reformado con vapor de agua es la tecnología más utilizada para la producción de hidrógeno en la industria química, especialmente a partir de metano [1,2]. El reformado de gas natural produce aproximadamente el 95% del hidrógeno disponible en el mercado [3].

El reformado de polioles para producir hidrógeno con vapor es endotérmico. El alto consumo de energía, derivado en particular por la necesidad de vaporizar el agua y emplear temperaturas relativamente altas, es el principal inconveniente que presenta esta tecnología. En contraste, el proceso tiene ventajas cuando se compara con otros procesos de reformado, como el reformado en fase líquida, dado que permite obtener elevadas concentraciones de hidrógeno con altas conversiones de sustrato a bajas presiones. Muchos trabajos se han publicado en relación a la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos o compuestos derivados de biomasa mediante procesos de reformado [2].

Para el caso del reformado de glicerol con vapor de agua, estudios termodinámicos realizados con el método minimización de la energía libre de Gibbs para producción de hidrógeno y/o gas de síntesis [4,5,6], concluyeron que la producción de H_2 es favorecida empleando altas temperaturas, bajas presiones, y relaciones altas de agua/glicerol. Específicamente, encontraron que las condiciones óptimas para la producción de hidrógeno a partir de glicerol son: temperatura entre 925 y 975 K, presión atmosférica y relación agua/glicerol de 9 a 12. En estas condiciones, la producción de metano se minimiza y la

formación de carbón (coque) se encuentra termodinámicamente inhibida. Sin embargo, los compuestos oxigenados derivados de la biomasa tienen generalmente bajas estabilidades térmicas, asociados con sus altos contenidos de oxígeno, lo que impide llevar a cabo el proceso a temperaturas elevadas. Por lo tanto, es un desafío importante poder realizar eficientemente el reformado con vapor de agua a temperaturas inferiores a las correspondientes a la descomposición de las materias primas oxigenadas derivadas de la biomasa. Por otro lado, a temperaturas moderadas (550-650 K) se desfavorecen las reacciones no deseadas que conducen a la formación de coque y que son la causa principal de desactivación de los catalizadores [7].

El reformado catalítico de glicerol es un proceso versátil en el cual ajustando las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador se puede obtener gas de síntesis para ser utilizado en procesos tipo Fischer-Tropsch o síntesis de metanol. Asimismo, se puede diseñar el proceso para acoplar el reformado con la reacción de WGS para obtener un efluente gaseoso rico en H_2 el cual luego de purificado se utilizará como combustible. Por otro lado, el glicerol puede también formar productos intermediarios de síntesis [8].

En esta Tesis se ajustarán las condiciones de reacción con el objetivo de obtener una corriente gaseosa con alto contenido de hidrógeno. Para esto es necesario favorecer además la reacción de WGS, ya que de esta manera se produce H_2 adicional y se disminuye la concentración de CO que es un contaminante cuando se quiere utilizar el H_2 en celdas de combustible. Por otro lado, es deseable minimizar la formación de compuestos condensables y precursores de la formación de coque.

El metal seleccionado es el Pt el cual se ha reportado en la literatura como un catalizador activo tanto en reformado de glicerol con vapor de agua como en el proceso

WGS; la influencia de la naturaleza del sólido empleado como soporte también ha sido demostrada [9,10]. El objetivo del trabajo es conducir el proceso a temperatura menores a 650 K con el fin de mejorar la eficiencia energética del proceso y a su vez evaluar la influencia de la temperatura de reacción en la producción selectiva de H₂. El rango de temperaturas a ensayar será de entre 573 y 623 K. Como ya se ha mencionado, las bajas presiones favorecen la generación de hidrógeno y por lo tanto en este estudio, los ensayos se efectuarán a presión atmosférica. La mezcla glicerol/agua que se alimentará al reactor tendrá una concentración 10 % p/p.

IV.1.2. Análisis de la fase gaseosa

La fase gaseosa obtenida del proceso de reformado de glicerol con vapor de agua está conformada principalmente por H₂, CO, CO₂ y CH₄. La cuantificación de estos gases se efectuó mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo HP-5890 equipado con detector de conductividad térmica (TCD) con He como gas carrier y una columna Supelco de acero inoxidable de 2.1 mm de diámetro interior y 5 m de largo con una fase estacionaria (Hayesep D) empacada cuyo tamaño de partícula es 100-120 mesh. La mezcla gaseosa obtenida de la reacción circuló continuamente por el loop de una válvula de 6 vías. Las inyecciones se realizaron cada 30 min girando la válvula. Previamente se realizaron ensayos de calibración para determinar las condiciones en las cuales se separan correctamente los picos y conocer los tiempos de retención. Estas calibraciones se llevaron a cabo con gases puros diluidos con He para variar las concentraciones y poder construir curvas de calibrado. Los caudales de los gases de calibración fueron medidos utilizando controladores de flujo másico.

En la Tabla IV.1 se muestran las condiciones cromatográficas en las cuales se llevaron a cabo los análisis, las cuales resultaron óptimas para lograr correcta separación de los picos, buena resolución y menor tiempo de análisis. Estas condiciones fueron variadas en un amplio rango hasta llegar a las que resultaron más apropiadas para este caso.

Tabla IV.1. Condiciones cromatográficas para el análisis de la fase gaseosa

Tiempo de análisis	15 min
Temperatura de columna	308 K
Temperatura del TCD	393 K
Caudal de He	30 ml/min

En la Fig. IV.1 se muestra un cromatograma típico. Se observa que los picos fueron separados correctamente. Las curvas de calibrado fueron lineales en todo el rango de interés. El caudal total de gas a la salida del reactor fue medido con un caudalímetro de burbuja marca Hewlet-Packard y luego, con la concentración determinada por integración de los picos cromatográficos correspondientes, se puede calcular el caudal de cada gas en particular. Luego con estos valores se calculan conversiones, selectividades y rendimientos para cada ensayo catalítico.

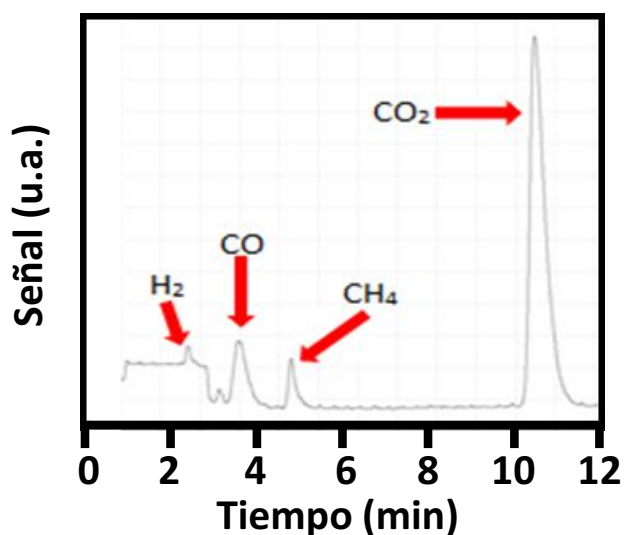


Figura IV.1. Cromatograma de la mezcla de productos gaseosos obtenida en el reformado de glicerol con vapor de agua

IV.1.3. Análisis de la fase líquida.

La fase condensable, compuesta en mayor medida por agua, glicerol sin convertir, y algunos productos secundarios de reacción, se recolectó cada 15 min y se analizó posteriormente mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Agilent 6850 equipado con una columna capilar Innowax de 30 m de largo, diámetro interno 0.32 mm, espesor de film 0.5 μm y empleando un detector de ionización de llama (FID).

Para cuantificar el glicerol sin convertir se utilizó el método del estándar interno para compensar cualquier tipo de error que se pueda cometer en la inyección. Una parte de la fracción condensable colectada a la salida del reactor fue mezclada con 4 partes de solución de alcohol isopropílico (IPA) al 3.5% en peso en agua y luego inyectada manualmente con una microjeringa; el volumen de inyección fue de 1 μl . La cuantificación se efectuó comparando el área del pico correspondiente al glicerol con el área del pico de IPA.

Previamente se realizaron ensayos tendientes a determinar cuál sería el estándar más adecuado para este caso. Se eligió el alcohol isopropílico debido a que presenta un pico con buena resolución, es estable en las condiciones de análisis y frente a los demás compuestos presentes. Una vez definido que se utilizaría IPA se realizó la calibración que consistió en preparar soluciones de glicerol de concentración creciente (entre 0.1 y 10% en peso) y a todas se les agregó solución de IPA al 3.5% en peso en proporción (solución de glicerol/solución de IPA) igual 1/4, en estas condiciones el área del pico de IPA y el área del pico de glicerol son similares. Luego se graficó la concentración de glicerol en función

de la relación de áreas glicerol/IPA y se obtuvo la curva de calibrado, la cual fue lineal en el rango de estudio. La Figura IV.2 muestra la curva de calibrado obtenida.

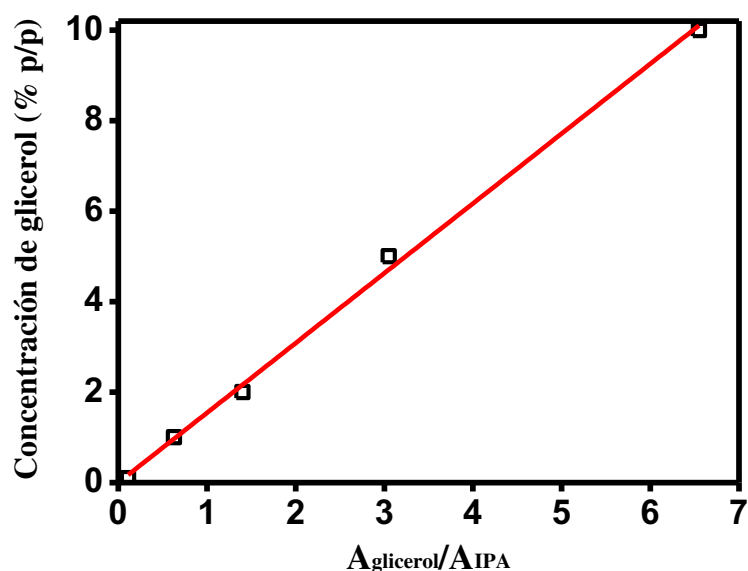


Figura IV.2. Curva de calibrado. Concentración de glicerol en función de la relación de áreas ($A_{\text{glicerol}}/A_{\text{IPA}}$)

En la Tabla IV.2 se listan las condiciones cromatográficas utilizadas para la determinación cuantitativa de glicerol no reaccionado. Las mismas fueron las óptimas para este caso y fueron seleccionadas luego de ensayos previos.

Tabla IV.2. Condiciones cromatográficas para el análisis de la fase líquida

Tiempo de análisis	30 min
Temperatura inicial de columna	333 K
Rampa de calentamiento	10 K/min.
Temperatura final de columna	383 K
Período de isothermicidad	15 min a 383 K
Temperatura del FID	523 K

IV.1.4. Ensayos sin catalizador

Como primer paso en el estudio del proceso de reformado de glicerol con vapor de agua, se efectuaron ensayos sin catalizador con el objetivo de estudiar posibles reacciones no catalíticas entre el glicerol y el agua. Asimismo se pretendió descartar la descomposición térmica del reactivo en las condiciones de temperatura presión y concentración en las que se desarrolla la reacción.

Las experiencias se llevaron a cabo en el equipo detallado en el Capítulo III (sección III.5.1) y colocando un lecho de material inerte, que en este caso fue carburo de silicio. Se alimentó una solución de glicerol (10 % p/p) en agua; la velocidad de inyección fue de 4 ml/h. La solución alimentada se mezcló con un gas inerte (He) que actúa como gas de arrastre y antes de alcanzar la zona de reacción se pasó por un vaporizador para asegurar que llegue en estado gaseoso al reactor. El flujo de He (10 ml/min) fue medido por un controlador de flujo másico. Se analizaron los gases a la salida del reactor y el condensado se recolectó periódicamente para ser analizada a posteriori.

Los ensayos con carburo de silicio se realizaron a diferentes temperaturas (573, 598 y 623 K). No se observó presencia de productos en la fase gas en ninguno de los casos. El análisis de la fase líquida mostró que la conversión de glicerol fue siempre menor al 1%. Estos resultados indicaron que en las condiciones de reacción utilizadas (temperatura, presión, exceso de agua, caudal de gas inerte, etc.) no existe descomposición térmica del glicerol, lo cual permite despreciar esta contribución cuando se discutan los resultados obtenidos en presencia de un catalizador.

IV.1.5. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales.

Cuando se lleva a cabo una reacción química catalizada por un sólido poroso, deben efectuarse una serie de procesos en serie que involucran:

- Transporte de reactivos desde el seno de la fase gas hasta la superficie del sólido.
- Difusión dentro de los poros del catalizador.
- Adsorción de los reactivos en los sitios activos del catalizador.
- Reacción química superficial
- Desorción de productos formados
- Difusión de productos dentro de los poros del catalizador
- Transporte de los productos hacia el seno de la fase gas

Por lo tanto existe, simultáneamente, una transferencia de reactivos hacia el interior y de productos hacia el exterior, pudiendo generarse gradientes de concentración entre la superficie del catalizador y el seno de la fase fluida. La magnitud de estos gradientes depende de varios factores, entre los que se cuentan las propiedades de los compuestos, las características del catalizador y la cinética química. En condiciones isotérmicas estos gradientes de concentración originados conducen a que la velocidad de reacción observada sea menor a la que corresponde si el proceso se encuentra en condiciones de control químico.

Es necesario entonces realizar ensayos tendientes a verificar la presencia o ausencia de limitaciones difusionales internas y externas en el catalizador. Se busca seleccionar las condiciones de reacción en la cuales el catalizador se encuentre operando en control químico y de esta manera poder evaluar correctamente el desempeño de la fase activa del catalizador que es objetivo de este trabajo.

Para determinar la presencia de limitaciones por transferencia de masa interna en el reformado de glicerol con vapor sobre Pt(0.5%)/SiO₂, se realizaron experiencias utilizando distintos diámetros medios de las partículas del catalizador (d_p), manteniéndose constante el tiempo de contacto [11]. De esta manera, el flujo de solución de glicerol alimentada (4 ml/h) y la masa de catalizador (100 mg) se mantuvieron constantes. El tamaño medio de las partículas (d_p) fue entre 0.125 mm y 0.841 mm. Si la conversión de glicerol no varía al cambiar el diámetro de partícula significa que la difusión interna no es limitante de la velocidad de reacción.

En la Figura IV.3 se grafica la conversión de glicerol (X_{gly}) en función de d_p para ilustrar el efecto del tamaño de partícula en las limitaciones de transferencia de masa interna. Como se observa, la conversión de glicerol no varió significativamente respecto del diámetro de partícula. Debido a que en los ensayos catalíticos se utilizan tamaños de partículas entre 0.177 y 0.500 mm, los resultados en la Figura IV.3 sugieren que no existen limitaciones difusionales internas en las experiencias de actividad catalítica que se discuten en el Capítulo V de esta Tesis.

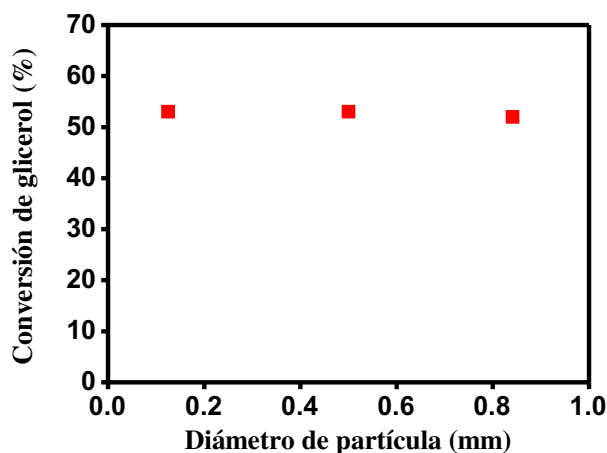


Figura IV.3. Efecto de tamaño de partícula catalítica sobre la conversión de glicerol.
[T: 623 K; m_{cat}/F_{gly}^0 : 23 g h/mol glicerol, 10 % glicerol, P=1 bar]

La existencia de limitaciones difusionales externas se evaluó mediante la variación del caudal másico total (glicerol + agua + He) manteniendo constante el tiempo de contacto y el tamaño de partícula. Como resultado, si la conversión de glicerol no cambia al variar el caudal másico superficial, se puede concluir que la difusión externa no limita la velocidad de reacción.

En la Figura IV.4 se observan los valores de conversión de glicerol obtenidos al variar el caudal másico superficial manteniendo constante el tiempo de contacto (23 g/hmol glicerol). El catalizador empleado para realizar las experiencias fue Pt(0.5%)/SiO₂ y la temperatura fue de 623 K.

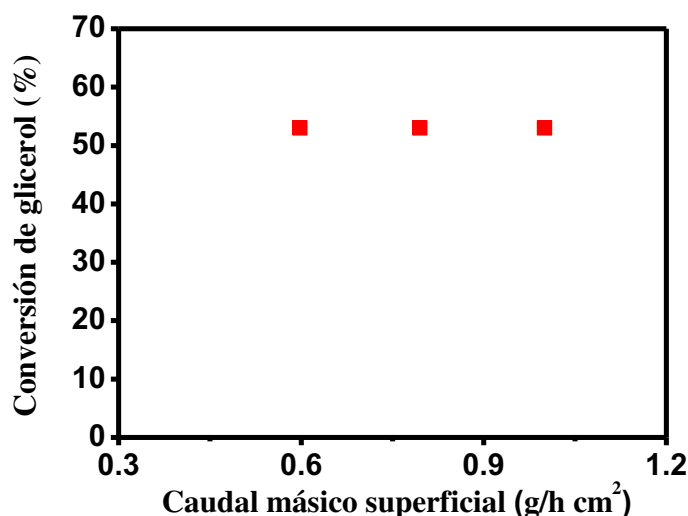


Figura IV.4. Reformado de glicerol con vapor de agua. Variación de caudal másico superficial.

[T: 623 K; $m_{\text{cat}}/F_{\text{gly}}^0$: 23 g h/mol glicerol, 10 % glicerol, P=1 bar]

En todas las experiencias realizadas posteriormente para evaluar el comportamiento de los catalizadores en reformado de glicerol con vapor de agua se empleó un caudal másico superficial de 0.795 g/h cm². De la Figura IV.4 se puede concluir que efectivamente

para ese valor de caudal másico superficial la velocidad de reacción no está limitada por la transferencia de masa externa a la partícula catalítica.

IV.1.6. Reproducibilidad de los resultados catalíticos.

Los ensayos tendientes a evaluar la reproducibilidad de los resultados catalíticos se realizaron empleando 200 mg de Pt(0.5%)/SiO₂. Se alimentó solución de glicerol (10 % p/p) con una velocidad de 4 ml/h; el flujo de gas inerte (He) fue de 10 ml/min. La temperatura a la cual se realizaron las experiencias fue 623 K y la presión 1 atm. Se efectuaron 3 ensayos de actividad catalítica en idénticas condiciones, utilizando catalizador fresco para cada reacción.

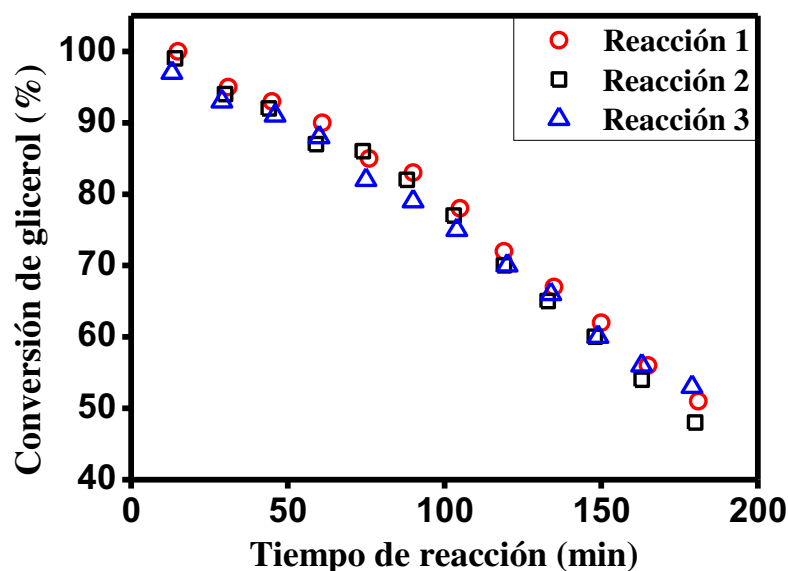


Figura IV.5. Verificación de la reproducibilidad. Conversión de glicerol en función del tiempo para tres reacciones en iguales condiciones
[T: 623 K; m_{cat}/F_{gly}^0 : 23 g h/mol glicerol, 10 % glicerol, P=1 bar]

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.5 en la cual se grafica la conversión de glicerol en función del tiempo para las tres reacciones. Las selectividades

hacia los distintos productos de reacción también fueron chequeadas y no se observaron diferencias significativas entre las diferentes reacciones. Se observa que existe una buena reproducibilidad en los resultados catalíticos obtenidos (las variaciones de la conversión de glicerol fueron en todos los casos menores a 5%).

IV.2. Reformado en fase acuosa (APR)

IV.2.1 Selección de las condiciones de reacción.

El proceso de APR fue desarrollado recientemente y se puede utilizar tanto para producir H_2 , gas de síntesis, alcanos o compuestos químicos intermediarios de síntesis a partir de la conversión de compuestos oxigenados derivados de biomasa como azúcares o polioles [12,13,14,15].

En este trabajo se evaluará la producción de hidrógeno a partir de xilitol ($C_5H_{12}O_5$) y sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) que son dos polioles derivados de la biomasa. Cabe mencionar que el xilitol y el sorbitol se obtienen por hidrogenación de xilosa [16] y glucosa [17] respectivamente y éstos son los azúcares más abundantes de la naturaleza, de ahí la importancia de utilizar estos compuestos como materia prima.

La característica principal del APR es que opera a temperaturas menores (400-500 K) a las del reformado en fase vapor que se detalló anteriormente, lo cual brinda la posibilidad de trabajar con compuestos químicamente más complejos que los que se utilizan en el reformado con vapor de agua (etanol, glicerol) como pueden ser el xilitol, sorbitol, glucosa entre otros.

Estudios termodinámicos realizados muestran que el APR de compuestos oxigenados derivados de biomasa en los cuales la relación de átomos C:O es 1 (como es el caso de glicerol, xilitol y sorbitol) ofrece una alternativa interesante para la producción de H₂ en un reactor de un solo paso a temperaturas relativamente bajas (500 K) [18]. En estas condiciones la reacción de WGS se encuentra desplazada hacia los productos, lo cual permite que el gas obtenido solo contenga pequeñas cantidades de CO.

En este caso las reacciones de APR de xilitol y sorbitol se llevan a cabo a 498 K y 29.3 bar. Lo usual en este tipo de estudios es trabajar a 4 bar sobre la presión de saturación del vapor del agua correspondiente a la temperatura de operación, que en este caso es 25.5 bar, para asegurar que el proceso se lleve a cabo en fase líquida [19].

El metal utilizado como catalizador es el Pt. En la bibliografía se ha reportado que es activo y selectivo, tanto en el proceso de reformado como en la reacción de WGS, a la vez que desfavorece las reacciones laterales, de formación de alcanos y otros productos, que consumen hidrógeno. El Pt también mostró ser el más estable en las condiciones de temperatura y presión del APR [13,20].

El sólido utilizado como soporte también tiene un rol importante debido a que se requiere que no presente deterioro de sus propiedades físicas en las condiciones de reacción para que la fase activa no sufra transformaciones que afecten su comportamiento catalítico (actividad y selectividad). A su vez los soportes que poseen sitios ácidos fuertes conducen a la formación de productos como alcanos que no son deseables en este estudio [14,21]. Los soportes más comúnmente usados en la literatura para APR han sido alúmina, sílice y carbón. En nuestro caso empleamos alúmina como soporte de la fase activa (Pt).

IV.2.2. Análisis de la fase gaseosa.

La reacción de reformado produce principalmente H_2 , CO , CO_2 y CH_4 en la fase gaseosa; estos productos fueron cuantificados mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID). La inyección de las muestras gaseosas se realizó on-line a través de una válvula de 6 vías. La separación de los productos se llevó a cabo con una columna Supelco de acero inoxidable de 2.1 mm de diámetro interior y 5 m de largo con una fase estacionaria (Hayesep D) empacada cuyo tamaño de partícula es 100-120 mesh.

La cuantificación de H_2 se realizó con un detector TCD utilizando N_2 como gas carrier. Se inyectaron muestras estándar de H_2 diluido en N_2 para determinar el tiempo de retención y establecer las condiciones óptimas bajo las cuales se resuelve correctamente el pico. En la Figura IV.6 se ve un ejemplo de cromatograma obtenido.

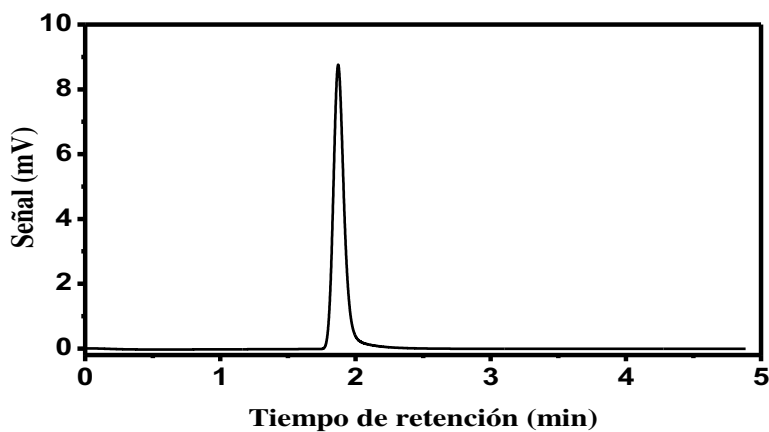


Figura IV.6. Cromatograma obtenido para H_2 2.6 % molar en N_2

Asimismo, se confeccionó una curva de calibrado, para lo cual se inyectaron muestras de diferente concentración las cuales se prepararon mezclando una corriente de H_2 y una corriente de N_2 cuyos caudales fueron medidos utilizando controladores de flujo másico en

línea. La Figura IV.7 muestra la curva de calibrado obtenida para H₂. Se observa que la relación entre la concentración de H₂ y el área del pico cromatográfico fue lineal en todo el rango estudiado.

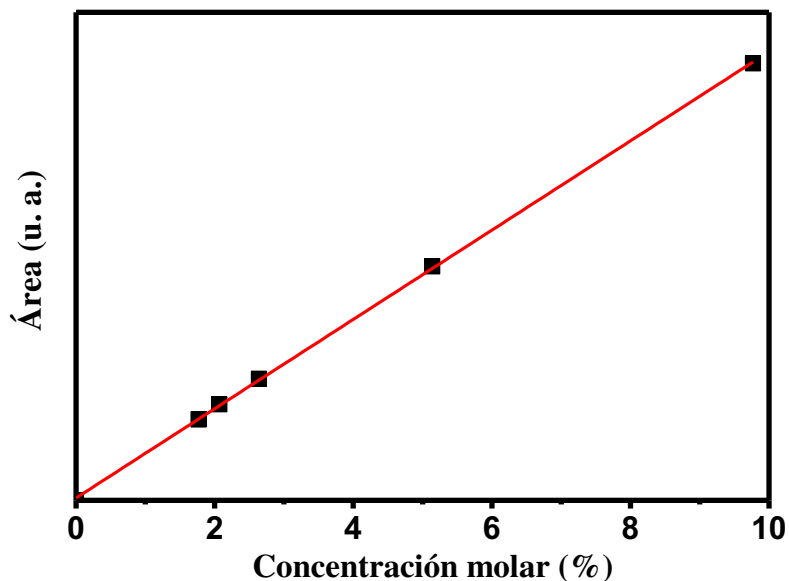


Figura IV.7. Curva de calibrado para H₂ diluido en N₂

La cuantificación de los demás productos gaseosos (CO, CO₂ y CH₄) se realizó mediante FID. El efluente gaseoso de la reacción, luego de que se detecta el H₂ en el TCD, pasa por un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador de Ni/Kieselghur coalimentado con H₂, el cual es operado a 673 K, de esta manera tanto el CO como el CO₂ se convierten en metano (CH₄) y son detectados por el FID. En la Figura IV.8 se ve un ejemplo de cromatograma típico obtenido en el FID. Se identificaron uno a uno los tiempos de retención, los cuales se muestran en la Tabla IV.3, y se establecieron las condiciones óptimas bajo las cuales se resolvían correctamente los picos de los diferentes gases. A continuación, se detalla el método cromatográfico utilizado para conseguir una correcta separación de los picos.

Tiempo de análisis = 30 min

Temperatura de columna = 308 K

Temperatura del inyector = 453 K

Temperatura del FID = 453 K

Temperatura del TCD = 373 K

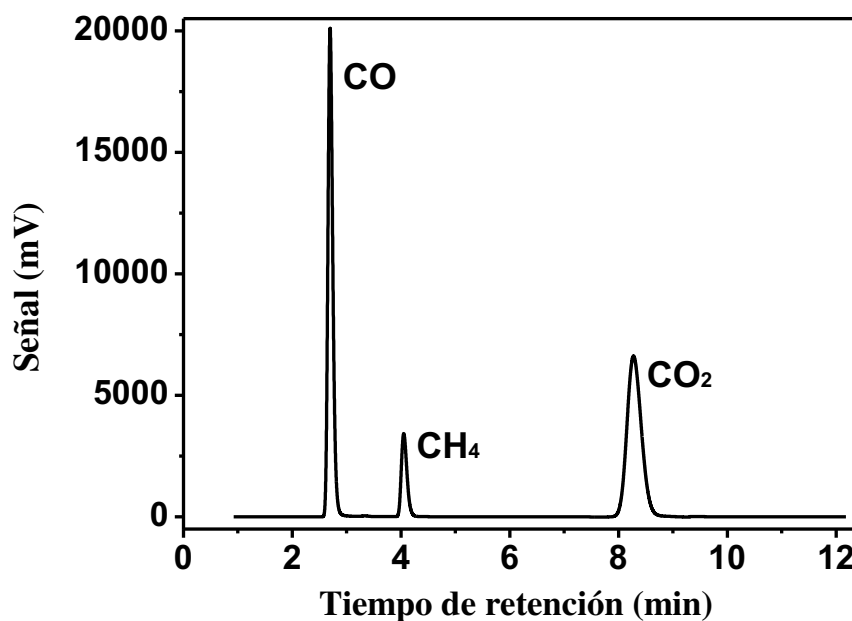


Figura IV.8. Cromatograma obtenido de una mezcla de CO (3.3%), CH₄ (2.3%) y CO₂ (2.0%) en N₂.

Tabla IV.3. Tiempo de retención para los diferentes productos de reacción presentes en la fase gaseosa

Producto	Tiempo de retención (min)
CO	2.5
CH ₄	4.1
CO ₂	8.3

Se confeccionaron curvas de calibrado para los tres productos inyectando muestras de diferentes concentraciones preparadas mezclando una corriente del gas a determinar con N₂. En la Figura IV.9 se muestran las curvas de calibrado para CO, CO₂ y CH₄ las cuales resultaron lineales en el rango de concentraciones en el que se trabajó.

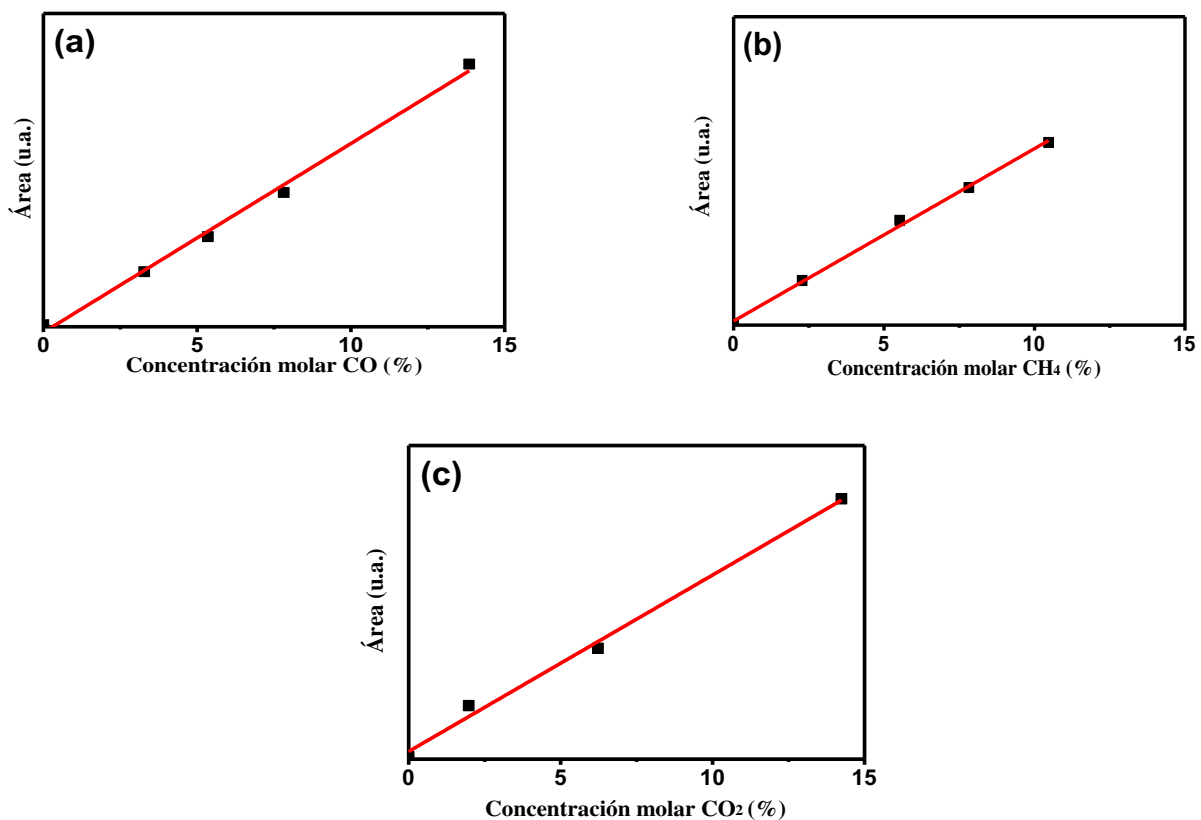


Figura IV.9. Curvas de calibrado para CO (a), CH₄ (b) y CO₂ (c)

IV.2.3. Análisis de la fase líquida

Con el objetivo de determinar la composición de la fase líquida, se colectó el efluente líquido cada 60 minutos. Las muestras extraídas (conteniendo entre otras cosas sorbitol o xilitol sin reaccionar) se analizaron utilizando un equipo de Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPLC) marca Shimadzu con detector de Índice de Refracción (IR) provisto de una columna Biorad Aminex HPX 87H de 250 mm de largo y 4 mm de diámetro. Se inyectaron estándares de los diferentes reactivos a utilizar, determinándose tiempos de retención para cada uno. En la Figura IV.10 se muestran cromatogramas típicos obtenidos con solución de sorbitol y xilitol estandar.

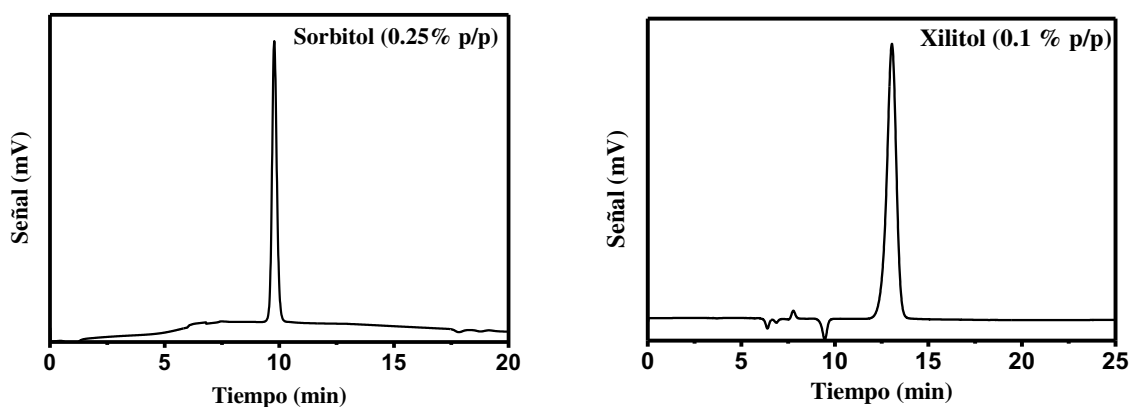


Figura IV.10. Cromatogramas típicos obtenidos con solución estándar de xilitol y sorbitol

Para la cuantificación del sorbitol y el xilitol se construyeron curvas de calibrado inyectando soluciones estándar y de concentración conocida de estos compuestos en el cromatógrafo y luego se graficó el área obtenida de la integración del pico correspondiente en función de la concentración.

Tabla IV.4. Preparación de soluciones estándar de sorbitol y área obtenida			
Masa Sorbitol (g)	Volumen (ml)	Concentración (% en peso)	Área HPLC (u. a.)
0.0115	100	0,0115	99187
0.0582	100	0,0582	369424
0.104	100	0,104	670040
0.025	100	0,025	165600

En la Tabla IV.4 se muestran los resultados de la preparación de las soluciones de sorbitol y el área cromatográfica obtenida para cada uno. Cabe mencionar que el área resulta del promedio de tres inyecciones que se hicieron de cada solución, asimismo la desviación estándar entre los valores de estas tres áreas nunca fue mayor a 2%. Estas

mismas consideraciones se tomaron en cuenta para la construcción de la curva de calibrado correspondiente a xilitol.

Por otro lado en la Figura IV.11 se muestra la curva de calibrado obtenida para sorbitol y como se ve resulta lineal en todo el rango de concentraciones estudiado.

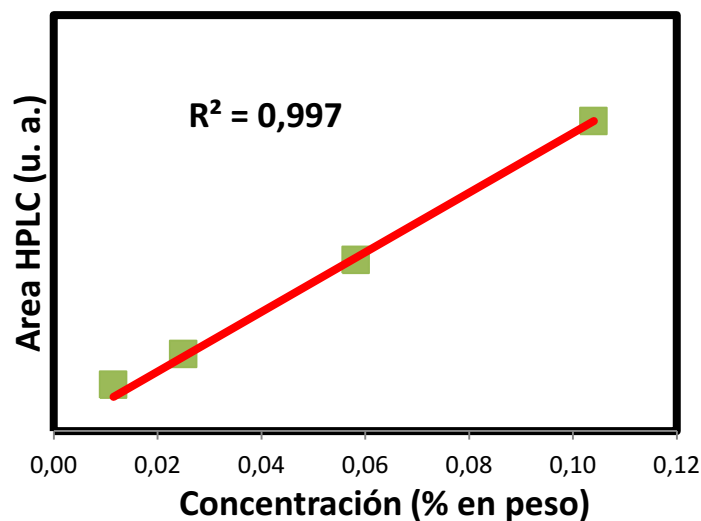


Figura IV.11. Curva de calibrado para la cuantificación de sorbitol por HPLC

En la Tabla IV.5 se muestran los resultados de la preparación de las soluciones de xilitol y el área cromatográfica obtenida para cada uno. La curva de calibrado obtenida con soluciones estándar de xilitol se muestra en la Figura IV.12 y es lineal en el rango estudiado.

Tabla IV.5. Preparación de soluciones estándar de xilitol y área obtenida			
Masa Xilitol (g)	Volumen (ml)	Concentración (% en peso)	Área HPLC (u. a.)
0.053	50	0.106	665361
0.050	100	0.050	314497
0.010	100	0.010	125892
0.024	100	0.024	168563

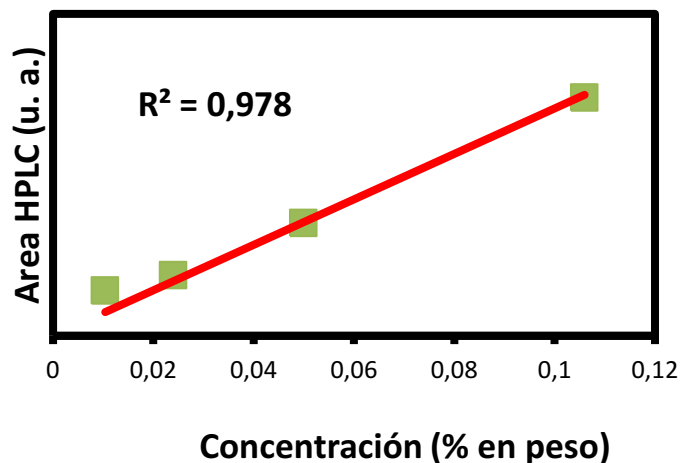


Figura IV.12. Curva de calibrado para la cuantificación de xilitol por HPLC

IV.2.4. Ensayos sin catalizador

Como primer paso, previo a la búsqueda y selección de catalizadores para APR, se ensayó esta reacción en presencia de material inerte (carburo de silicio). El objetivo de estos experimentos era observar si existe reacción entre el sorbitol o xilitol y el agua en ausencia de catalizador o si en las condiciones de temperatura, presión y exceso de agua se produce descomposición térmica. Las experiencias sin catalizador se realizaron en el equipo de reacción detallado en el Capítulo III (sección III.5.2) y colocando un lecho de carburo de silicio en el reactor. Se alimentó reactivo (sorbitol o xilitol) disuelto en agua (1% en peso). La reacción no catalítica fue estudiada a diferentes velocidades espaciales (WHSV= 0.6, 1.2, 1.8 y 2.4 h⁻¹) utilizando N₂ como gas de arrastre con un caudal de 10 ml/min. Los ensayos se realizaron a 498 K y 29.3 bar de temperatura y presión respectivamente. No se observó conversión de reactivo como así tampoco presencia de productos en la fase gaseosa. Con lo cual se prueba que, sin catalizador no puede llevarse a cabo la reacción en las condiciones antes mencionadas como tampoco descomposición térmica de reactivo.

IV.2.5. Estudio de la existencia de limitaciones a la transferencia de masa externas e internas.

Una reacción química catalizada por un sólido poroso se lleva a cabo vía una serie de procesos de transferencia de materia/reacción que fueron explicados anteriormente para el reformado de glicerol con vapor de agua. En el caso del APR la fase continua es un líquido mientras que en el equipo de reformado con vapor es un gas. En este caso se aplicaron criterios teóricos que permiten verificar la presencia o ausencia de limitaciones a la transferencia de masa externa e interna en el catalizador para seleccionar luego condiciones operativas en las cuales la reacción se encuentre en estricto control químico.

Con el fin de establecer la importancia de las limitaciones de la transferencia de masa interna en la velocidad de reacción, se utilizó el criterio Weisz-Prater [22]. Según este criterio, las limitaciones difusivas intrapartícula no son limitantes si el módulo de Weisz-Prater (ϕ) cumple con los siguientes requerimientos según el orden de reacción: $\phi < 6$ para reacciones de orden cero; $\phi < 1$ para reacciones de primer orden y $\phi < 0.3$ para reacciones de segundo orden. La definición del módulo de Weisz-Prater (ϕ) se muestra a continuación:

$$\phi = \frac{r_{\text{obs}}R^2}{c D_{\text{eff}}} \quad (\text{Ecuación IV.1})$$

donde r_{obs} es la velocidad de reacción observada, R es el radio de las partículas de catalizador, c es la concentración de xilitol (0.066 mol/l) y D_{eff} es la difusividad efectiva de xilitol en agua. El radio promedio de las partículas es 0.25 mm.

Para el cálculo de la difusividad se utiliza la ecuación de Wilke-Chang según la cual:

$$D_{AB}^0 = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(\alpha M_B)^{0.5} \cdot T}{\mu_B \cdot V_{B(A)}^{0.6}} \quad (\text{Ecuación IV.2})$$

Donde:

α es un factor de asociación del solvente (2.6 para el agua)

M_B es la masa molar del solvente (18 g/mol)

μ_B es la viscosidad del solvente a la temperatura de reacción (0.134 cP)

T es la temperatura (498 K)

$V_{B(A)}$ es el volumen molar del solvente (al punto de ebullición del soluto)= 22.5 cm³/mol

Entonces

$$D_{AB}^0 = 2.9 \times 10^{-8} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (\text{Ecuación IV.3})$$

Luego se calcula la difusividad efectiva (D_{eff}) según la Ecuación IV.4:

$$D_{eff} = D_{AB}^0 \cdot [\varepsilon \cdot \sigma / \tau] \quad (\text{Ecuación IV.4})$$

Siendo σ , el factor de constricción (toma en cuenta la variación en el área transversal que es normal al flujo) y τ , la tortuosidad (relación entre la distancia real que una molécula recorre entre dos puntos con la distancia más corta entre esos dos puntos)

La porosidad ε (fracción hueca) es 0.55 [23] para Al₂O₃ CK 300 (Cyanamid Ketjen).

La relación σ/τ es puede estimarse como $\sigma/\tau=1$.

$$D_{eff} = 1.16 \times 10^{-8} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

El módulo de Weisz-Prater se calculó tomando la máxima velocidad de reacción ($3.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.s) y el valor obtenido fue:

$$\phi = 0.005$$

Lo cual indica que la transferencia de masa dentro de la partícula no es limitante de la velocidad de reacción y esto es independiente del orden de reacción.

IV.2.6. Estudio de la existencia de limitaciones a la transferencia de calor externas e internas

La influencia del fenómeno de transferencia de calor, tanto extra como intra-partícula, en la velocidad de reacción fue estimada mediante la aplicación de criterios teóricos. En el caso del transporte de calor externo se utiliza el criterio de Mears [24], según el cual para que no existan limitaciones significativas a la transferencia de calor en la interfase entre el fluido y la partícula catalítica debe cumplirse que:

$$\frac{|\Delta H| r_{\text{obs}} R_0}{T_l h_c} < \frac{0.15 R T_l}{E_a} \quad (\text{Ecuación IV.5})$$

Donde:

ΔH es el calor de reacción.

r_{obs} es la velocidad de reacción observada

R_0 es el radio de la partícula de catalizador

T_l es la temperatura

h_c es el coeficiente de transferencia de calor en la interfase fluido-sólido

R es la constante de los gases

E_a es la energía de activación

La Ecuación IV.6 indica que para los casos de reacciones rápidas con alto calor de reacción ($|\Delta H|$) es esperable observar limitaciones a la transferencia de calor externas. Esto significa que el calor generado (o consumido) por la reacción no es removido eficientemente por convección.

$$E_a = 110 \text{ KJ/mol} \quad (\text{estimado [25]})$$

$$\frac{R T_l}{E_a} = 0.037$$

Para calcular h_c se utiliza la siguiente expresión [26]:

$$Nu = \frac{h_c d_p}{k_t} = Nu = 2.0 + 0.6 \cdot Re^{1/2} Pr^{1/3} \approx 2 \text{ (Re bajos)} \text{ (Ecuación IV.6)}$$

donde, Nu (número de Nusselt), Re (Reynolds), Pr (Prandtl) k es la conductividad térmica. Entonces:

$$h = \frac{2 \times 0.65 \frac{W}{mK}}{2.5 \cdot 10^{-4} m} = 5.10^3 \frac{W}{K}$$

$$r_{\text{obs}} = 0.31 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$$

$$R_0 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$\Delta H = 230 \text{ KJ/mol (reformado de sorbitol)}$$

$$7.2 \times 10^{-6} < 5.16 \times 10^{-3}$$

Este resultado sugiere la ausencia de gradientes de temperatura externo.

Para analizar la importancia de los gradientes de temperatura intra-partícula se utilizó el criterio de Anderson [27], según el cual para que no existan gradientes importantes de temperatura en el interior de la partícula de catalizador debe cumplirse que:

$$\theta = \frac{|\Delta H| r_{\text{obs}} R_0^2}{T_s k_{\text{ef}}} < \frac{R T_s}{E_a} \quad (\text{Ecuación IV.7})$$

La Ecuación IV.8 indica que el flujo de calor por conducción en el sólido debe compensar al flujo de calor por reacción química.

$$\frac{R T_s}{E_a} = 0.037$$

En el caso en el que el fluido es líquido, k_{ef} es de la misma magnitud que la conductividad térmica efectiva del líquido.

$$\theta = 0.014 < 0.037$$

Lo cual indica que la transferencia de calor dentro de la partícula no es limitante de la velocidad de reacción para el reformado de sorbitol en fase líquida.

IV.2.7. Reproducibilidad de resultados catalíticos

Los ensayos tendientes a evaluar la reproducibilidad de los resultados catalíticos en APR se realizaron empleando 100 mg Pt(0.57%)/Al₂O₃ como catalizador. Se alimentó solución de sorbitol (1 % p/p) con una velocidad de 12 ml/h; el flujo de gas inerte (N₂) fue de 20 ml/min. La temperatura a la cual se realizaron las experiencias fue 498 K y la presión 29.3 bar. Se efectuaron 3 ensayos de actividad catalítica en idénticas condiciones, utilizando catalizador fresco para cada reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.13 en la cual se grafica la conversión de sorbitol en función del tiempo para las tres reacciones.

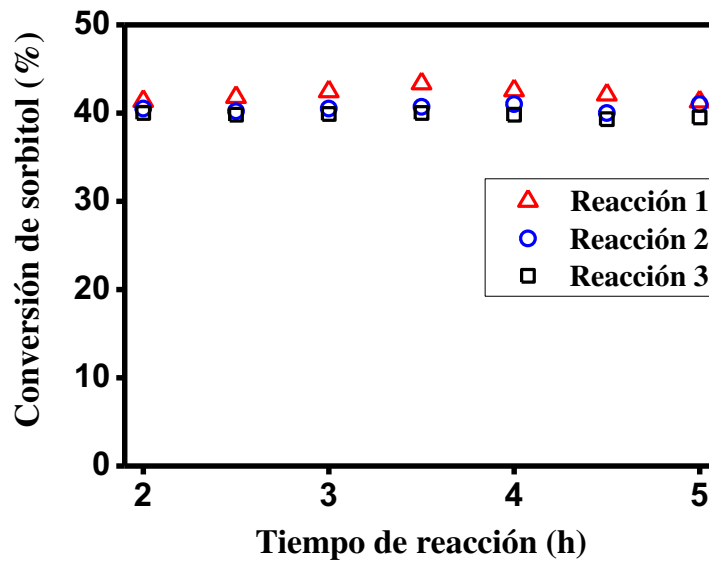


Figura IV.13. Verificación de la reproducibilidad. Conversión de sorbitol en función del tiempo.

En la Tabla IV.6 se muestran los valores de la selectividad a H_2 (S_{H_2}) promedio obtenidas en las tres experiencias realizadas en iguales condiciones. La selectividad (S_{H_2}) está definida según:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}} \cdot \frac{6}{13} \quad (\text{Ecuación IV.9})$$

Donde F_i son los caudales (en mol/min) del producto i a la salida del reactor y $3/7$ es un factor que tiene en cuenta la estequiometría de la reacción de reformado.

Tabla IV.6. Verificación de la reproducibilidad. Selectividad promedio a H_2	
Experiencia	S_{H_2} (%)
Reacción 1	79
Reacción 2	81
Reacción 3	77

Los resultados expuestos la Figura IV.13 y en la Tabla IV.6 muestran que la reproducibilidad de nuestro sistema de reacción es muy buena, ya que la desviación estándar entre las mediciones correspondientes es siempre menor al 3%.

IV.3. Resumen

Se diseñaron dos sistemas de reacción para investigar la producción selectiva de hidrógeno a partir de polioles. En un equipo se estudió el reformado de glicerol con vapor de agua y en el otro el reformado en fase acuosa de sorbitol y xilitol. Ambos sistemas proveen resultados de actividad catalítica con una excelente reproducibilidad, lo cual hace confiables las conclusiones que se puedan obtener.

Se establecieron las condiciones de trabajo para poder realizar el reformado de glicerol con vapor de agua, como así también las condiciones para poder analizar las dos fases (líquida y gaseosa) a la salida del reactor. Para el caso del reformado en fase acuosa también se establecieron las condiciones de operación y se puso a punto el análisis de los productos de reacción y reactivos.

IV.4. Referencias

- [1] Adhikari, S.; Fernando, S.; Gwaltney, S.R.; Filip To, S. D.; Bricka, R. M.; Steele P. H.; Haryanto, A. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 2875-2880.
- [2] Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang Y.; *Catalysis Today* 139 (2009) 244–260.
- [3] LeValley, T. L.; Richard, A. R.; Fan, M. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 16983-17000.
- [4] Wang, X. D.; Li, S. R.; Wang, H.; Liu, B.; Ma, X. B. *Energ. Fuel* 22 (2008) 4285-4291.
- [5] Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A. *Energ. Fuel*. 21 (2007) 2306- 2310.
- [6] Silva, J. M.; Soria, M. A.; Madeira, L. M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 42 (2015) 1187-2113.
- [7] Sad, M. E.; Duarte; H. A.; Vignatti, C. I.; Padró, C. L.; Apesteguía, C. R. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 6097-6106.
- [8] Lin, Y.-C. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 2678-2700.
- [9] Pompeo, F.; Santori, G.; Nichio, N. N. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 8912-8920.
- [10] Soares, R. R.; Simonetti D. A.; Dumesic J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3982-3985.
- [11] Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S. *J Taiwan Inst Chem Eng* (2015) 1-7 In Press
- [12] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [13] Tanksale, A.; Wong, Y.; Beltramini, J.N.; Lu, G.Q. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 717 – 724.
- [14] Jiang, T.; Wang, T.; Maa, L.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhang, X. *Applied Energy* 90 (2012) 51-57.
- [15] Chheda, J. N.; Huber, G.W.; Dumesic, J.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
- [16] Wisniak, J.; Hershkowitz, M.; Leibowitz, R.; Stein, S. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 13 (1974) 75-79.
- [17] Wisniak, J.; Simon, R. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 18 (1979) 50-57.

- [18] Davda, R.R.; Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 171-186.
- [19] Kirilin, A.; Warna, J.; Tokarev, A.; Murzin, D. Yu. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4580-4588.
- [20] Davda, R.R.; Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Appl. Catal. B: Environmental* 43 (2003) 13-26.
- [21] Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1549-1551.
- [22] Weisz, P.B.; Prater, C.D. *Adv. Catal.* 6 (1954) 143-196.
- [23] Ardiles, D. R.; De Miguel, S. R.; Castro, A. A.; Scelza, O. A. *App. Catal.* 24 (1986) 175-186.
- [24] Mears, D. E. *J. Catal.* 20 (1971) 127-131.
- [25] Shabaker, J.W.; Dumesic, J.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3105-3112.
- [26] Sommerfeld, M. *Exp. Fluids* 3 (1985) 197-206.
- [27] Anderson, J. B. *Chem. Eng. Sci.* 18 (1963) 147-155.

CAPÍTULO V

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE GLICEROL CON VAPOR DE AGUA

CAPÍTULO V: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE GLICEROL CON VAPOR DE AGUA.

ÍNDICE

V.1	Introducción.....	V.1
V.1.1	Reformado de glicerol con vapor de agua.....	V.1
V.1.2	Condiciones operativas.....	V.2
V.1.3	Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.....	V.3
V.2	Selección y Preparación de catalizadores.....	V.6
V.2.1	Preparación de catalizadores.....	V.7
V.2.1.1	Catalizadores para el reformado de glicerol con vapor.....	V.7
V.2.1.1.a	Acondicionamiento y/o preparación el soporte.....	V.8
V.2.1.1.b	Determinación experimental del volumen de mojado de cada soporte e impregnación de los mismos.....	V.9
V.2.1.2	Catalizadores para Water Gas Shift.....	V.12
V.2.1.2.a	Método de preparación de la ZrO ₂	V.13
V.2.1.2.b	Preparación de los catalizadores para WGS.....	V.13
V.3	Caracterización de catalizadores.....	V.14
V.3.1	Determinación del área superficial específica.....	V.14
V.3.2	Determinación del contenido de Pt y de la dispersión metálica.....	V.15
V.3.3	Medición de acidez y basicidad superficiales para los catalizadores empleados en la reacción de reformado con vapor.....	V.16
V.4	Ensayos de actividad catalítica.....	V.18
V.4.1	Influencia de la temperatura de reacción.....	V.18
V.4.2	Estudio del efecto de la naturaleza del soporte.....	V.21
V.4.3	Estudio de la formación de depósitos carbonosos y desactivación de los catalizadores.....	V.25
V.4.4	Optimización de la producción de H ₂ a partir de glicerol por reformado con vapor de agua.....	V.30
V.4.4.1	Estudio de reacción de Water Gas Shift.....	V.31

V.4.4.2	Implementación de un sistema de reacción de doble lecho catalítico.....	V.33
V.5	Conclusiones.....	V.36
V.6	Referencias.....	V.38

CAPÍTULO V: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE GLICEROL CON VAPOR DE AGUA

V.1 Introducción

V.1.1. Reformado de glicerol con vapor de agua

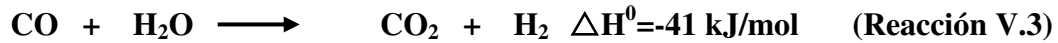
El reformado catalítico de glicerol con vapor de agua es un proceso endotérmico. Se trata de un sistema de reacciones muy complejo en el que muchas reacciones elementales son posibles, algunas de ellas indeseables.

En el proceso global de reformado reacciona una molécula de glicerol con tres moléculas de agua para la obtención de tres moléculas de dióxido de carbono y siete de hidrógeno, según la reacción:



Esta reacción es el resultado de dos etapas consecutivas: 1) la descomposición del glicerol, reacción endotérmica en la cual a partir una molécula de glicerol se producen tres moléculas de CO y cuatro de H₂ (Reacción V.2) y 2) el CO formado reacciona con agua para formar CO₂ y más H₂, mediante la reacción de cambio (en inglés, reacción Water Gas Shift, WGS) que es levemente exotérmica (Reacción V.3). Esta reacción WGS es muy importante, ya que además de producir hidrógeno adicional, elimina el CO que es un contaminante en el H₂ cuando se pretende utilizarlo en celdas de combustible:





Adicionalmente pueden ocurrir otras reacciones, como por ejemplo las metanaciones de CO y CO₂:



Estas reacciones exotérmicas son indeseables en nuestro caso ya que consumen H₂ que es el producto de interés. Asimismo pueden ocurrir otras reacciones a partir de glicerol tales como deshidrataciones, deshidrogenaciones, etc. que forman productos intermedios, en su mayoría condensables y que son los principales promotores de la formación de coque. El glicerol puede reaccionar mediante dos caminos principales, uno hacia productos gaseosos que es el que nos interesa favorecer y otro hacia productos líquidos indeseables. Por eso el catalizador y las condiciones de operación del reactor son muy importantes y deben seleccionarse cuidadosamente.

V.1.2. Condiciones operativas

La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo que trabaja a presión atmosférica detallado en el Capítulo III (sección III.5.1). Se alimentó una solución acuosa de glicerol (10% en peso), la cual fue evaporada en una zona de precalentamiento previo al ingreso al reactor. El catalizador fue reducido in situ a 623 K. A la salida del reactor se colocó un condensador y luego un separador gas-liquido de manera de analizar separadamente las dos fases. La fracción gaseosa de salida se analizó on-line por

cromatografía gaseosa en un cromatógrafo HP 5890 equipado con detector TCD. La fase condensada a la salida del reactor se colectó cada 30 min y se analizó mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6850 con detector FID, utilizando el método de estándar externo para cuantificar el reactivo no reaccionado y los productos de reacción presentes en esta fase. Las condiciones cromatográficas para realizar los ensayos fueron determinadas experimentalmente como se informó en capítulo anterior (Capítulo IV, sección IV.1.2).

V.1.3. Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.

Debido a la complejidad del sistema de reacción y a la presencia de dos fases a la salida del reactor, es adecuado definir en primer lugar cómo se han calculado los principales parámetros que nos permitirán comparar el desempeño catalítico de los sólidos ensayado en esta tesis.

La conversión de glicerol (X_{gly} , moles de glicerol convertidos/moles de glicerol alimentados) se calcula según la ecuación:

$$X_{gly} = \frac{F_{gly}^0 - F_{gly}}{F_{gly}^0} \quad (\text{Ecuación V.1})$$

en la cual F_{gly}^0 es el caudal (moles/min) de glicerol a la entrada del reactor y F_{gly} es el caudal de glicerol a la salida.

Debido a que parte de los productos se encuentran en la fase gaseosa y otra parte en la fase líquida, se hace necesario definir una conversión de glicerol a productos gaseosos (X_{gly}^G , moles de glicerol convertidos en productos gaseosos/moles de glicerol alimentados)

y una conversión de glicerol a productos líquidos (X_{gly}^L moles de glicerol convertidos en productos líquidos/moles de glicerol alimentados). La conversión X_{gly}^G está definida en base a átomos de C, de acuerdo a:

$$X_{gly}^G = \frac{\sum \alpha_i F_i}{\alpha_{gly} F_{gly}^0}$$

donde α_i son los átomos de C en la molécula del producto gaseoso i , F_i el caudal molar del producto gaseoso i , y α_{gly} los átomos de C en la molécula de glicerol

Debido a que los únicos productos detectados en fase gaseosa fueron CO, CO₂ y CH₄, X_{gly}^G resulta:

$$X_{gly}^G = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3 F_{gly}^0} \quad (\text{Ecuación V.2})$$

La conversión de glicerol a productos que se encuentran en el efluente líquido (X_{gly}^L , moles de glicerol convertidos en productos líquidos/moles de glicerol alimentados) se calcula como:

$$X_{gly}^L = X_{gly} - X_{gly}^G \quad (\text{Ecuación V.3})$$

Antes de definir selectividades hacia los distintos productos es conveniente notar que en este tipo de reacción no es suficiente plantear un balance de carbono como usualmente se hace en este tipo de estudios, ya que precisamente el H₂, nuestro producto de interés, no estaría contemplado en dicho balance. Aquí también es importante observar que

el H₂ no proviene únicamente de la materia prima carbonada, en este caso glicerol, sino que parte del H₂ se obtiene del agua que también es reactivo. Por lo tanto trataremos de manera separada el cálculo de la selectividad hacia los productos que contienen carbono (provenientes exclusivamente del glicerol) y la selectividad a H₂. Para los productos gaseosos que contienen C, la selectividad hacia el producto *i* (*S_i*) se define según la siguiente ecuación:

$$S_i = \frac{\alpha_i F_i}{\sum \alpha_i F_i}$$

Como en nuestro caso los productos gaseosos son CO, CO₂ y CH₄, la selectividad hacia el producto carbonado *i* queda:

$$S_i = \frac{F_i}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}} \quad (\text{Ecuación V.4})$$

Para definir la selectividad y el rendimiento hacia H₂ se debe tener en cuenta la estequiometría de la Reacción V.1, la cual muestra que se pueden obtener siete moles de H₂ por cada mol de glicerol alimentado. Esto se debe a que la reacción WGS (Reacción V.3) genera H₂ a partir del agua. Entonces definimos un factor estequiométrico de reformado (R=7) que es la cantidad máxima de moles de H₂ que se pueden producir por mol de glicerol, y una relación de reformado (RR = 7/3) que es la relación de moles de H₂ producidos/moles de C en fase gas en condiciones de máxima producción de H₂ según la Reacción V.1. La selectividad a H₂ se calcula según la siguiente ecuación:

$$S_{H_2} = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ producidos}}{\text{moles de C en fase gas}}$$

Reemplazando:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}} \cdot \frac{1}{RR} \quad (\text{Ecuación V.5})$$

El rendimiento H_2 (η_{H_2} , moles de H_2 producidos /moles de glicerol alimentados) se define según:

$$\eta_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{gly}^0} \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{Ecuación V.6})$$

La forma de definir estos parámetro está ampliamente aceptada en la bibliografía relacionada con el tema [1,2]

V.2 Selección y Preparación de catalizadores

Para promover eficientemente la producción de H_2 a partir de compuestos oxigenados como el glicerol, el catalizador debe romper los enlaces C-C, C-H y O-H del reactivo y favorecer la reacción de WGS de manera de eliminar el CO adsorbido sobre la superficie; además no debe romper enlaces C-O ni promover la hidrogenación de CO o CO_2 que es formadora de alcanos [3]. Los metales del Grupo VIII, principalmente Pd y Pt, son potencialmente aptos para esta reacción [4]. Se ha informado que Pt es el metal más activo y selectivo en reformado con vapor de agua de glicerol y etilenglicol, debido a su capacidad para romper C-C; también promueve eficientemente la reacción WGS [5]. Por otra parte, se informó que el soporte juega un papel importante en el rendimiento catalítico de reformado con vapor de polioles [6,7] y la reacción de WGS [8]. Por estos motivos, se seleccionó al Pt

para utilizarlo como el componente metálico de nuestros catalizadores. Además, se decidió soportar el Pt sobre sólidos de distinta naturaleza para estudiar el efecto del soporte sobre la producción selectiva de H₂.

V.2.1 Preparación de catalizadores

V.2.1.1. Catalizadores para el reformado de glicerol con vapor

Mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente se prepararon catalizadores de Pt soportado sobre sólidos de distinta naturaleza, a saber:

- Soporte inerte: SiO₂ (Grace G62).
- Soporte ácido: γ -Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen CK300).
- Soporte redox: TiO₂ (Degussa P-25).
- Soporte básico: MgO (preparado por rehidratación del óxido de magnesio comercial).

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte [9]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa (Pt en este caso) se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.
- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que los mismos pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).
- Presencia de especies venenosas para el catalizador: otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante es evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para el catalizador y que los aniones que acompañan al catión a depositar (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , etc.) sean fácilmente eliminables por lavado o calcinación.

V.2.1.1.a. Acondicionamiento y/o preparación el soporte

Los soportes SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 fueron comerciales y por lo tanto sólo fueron sometidos a un tratamiento térmico en flujo de aire previo a su utilización. En cambio, el MgO fue preparado en nuestro laboratorio por rehidratación a partir de óxido de magnesio

comercial (Carlo Erba, 99 %) según [10], de la siguiente manera: se pesaron 5g de MgO comercial, se colocaron en un vaso de precipitado provisto de un agitador magnético y se agregaron 50 ml de agua destilada en forma lenta y con agitación a temperatura ambiente. Luego se calentó a 353 K, manteniéndose a esta temperatura con agitación durante 4 horas. El exceso de agua se eliminó por secado de la muestra en estufa a 353 K, durante 12 horas. Al final de esa etapa lo que se forma es hidróxido de magnesio; el óxido de magnesio se obtuvo por posterior descomposición térmica en un equipo de calcinación. El MgO resultante presenta una superficie tal que puede llegar a quintuplicar la del material de inicio, con propiedades texturales adecuadas para favorecer su desempeño catalítico.

Todos los soportes fueron calcinados en flujo de aire (50 ml/min) hasta 773 K (10 K/min) y luego se mantiene a esa temperatura por 3 horas, tras lo cual se enfría hasta temperatura ambiente nuevamente. Terminado este tratamiento el soporte está listo para ser impregnado.

V.2.1.1.b. Determinación experimental del volumen de mojado de cada soporte e impregnación de los mismos

El primer paso es determinar el volumen de mojado del sólido a impregnar, lo cual se hizo experimentalmente. Posteriormente conociendo ese volumen se procedió a la impregnación propiamente dicha empleando una solución de ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.995%) de 9,5 mg de Pt/ml de concentración (C) para impregnar cuatro soportes distintos (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, TiO_2). En este caso se utilizó un método que se detalla a continuación:

1. Se pesó una cierta masa de soporte (m_0 ; en g).

2. Se agregó gota a gota solvente (usualmente agua) sobre el soporte, mientras se agita con ayuda de una varilla de vidrio, hasta que el sólido adquiere una consistencia de pasta, lo cual indicaría que los poros del soporte han sido llenados con el solvente. Se obtiene así el volumen de solución necesario para mojar completamente el soporte (V_0 ; en ml), a partir del cual se calcula la relación V_0/m_0 , denominada volumen de mojado del soporte (V_M ; en ml/g). Para los fines prácticos, se considera que la densidad del agua y la de la solución acuosa conteniendo el metal son iguales
3. Se pesó la masa de soporte que se quiere impregnar (m ; en g) y se determinó el volumen de solución impregnante necesario (V_T ; en ml) mediante la siguiente ecuación:

$$V_T = \frac{m \cdot V_0}{m_0} = m \cdot V_M \quad (\text{Ecuación V.7})$$

En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte (C_p) se determina la masa de precursor (m_p ; en g) mediante la ecuación:

$$m_p = \frac{m \cdot C_p}{100} \quad (\text{Ecuación V.8})$$

Donde: $C_p = \text{g de precursor}/100 \text{ g de soporte}$.

4. Se calculó el volumen (V ; en ml) de solución de concentración conocida (C , mg de metal/ml solución) necesario para conseguir el C_p deseado mediante la ecuación:

$$V = \frac{m_p}{C} \quad (\text{Ecuación V.9})$$

5. En un vaso de precipitado se colocó el volumen V (ml) calculado de solución impregnante, se agregó agua destilada hasta completar el V_T . Luego se colocó la mezcla en una bureta.

6. Para realizar la impregnación empleando la solución precursora elegida se agregó desde la bureta gota a gota el volumen V_T (ml) de solución impregnante sobre la masa (m , en g) del soporte, homogeneizando el sólido húmedo con una varilla de vidrio.
7. El soporte impregnado (precursor) se secó en estufa a 353 K durante 12 horas.
8. Etapa de calcinación: el soporte impregnado es calcinado en flujo de aire durante 3 horas a 723 K (10 K/min). De esta manera se obtiene el precursor oxidado.
9. Finalmente se reduce en flujo de H_2 a 723 K para obtener el catalizador en su forma metálica.

Los cálculos efectuados para determinar los volúmenes de solución a emplear para realizar las impregnaciones se muestran en la Tabla V.1 (filas 1 a 4):

Tabla V.1. Cálculos para preparación de catalizadores

Catalizador	C_p (%)	m (g)	V_M (ml)	V_T (ml)	m_p (mg)	V (ml)	V_{agua} (ml)
Pt(0.5% w/w)/Al₂O₃	0.5	10	1.07	10.7	50	5.3	5.4
Pt(0.5% w/w)/SiO₂-I	0.5	10	1.10	11.0	50	5.3	5.7
Pt(0.5% w/w)/TiO₂	0.5	10	0.93	9.3	50	5.3	4.0
Pt(0.5% w/w)/MgO	0.5	6.4	1.75	11.2	32	3.4	7.9
Pt(0.5% w/w)/SiO₂-II	0.5	10	1.10	11	50	10	1.0

Posteriormente se decidió preparar un catalizador de 0.5% p/p de Pt sobre SiO₂ libre de cloro. Para ello, se empleó una solución de nitrato de tetraminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Alfa) de 5 mg de Pt/ml de concentración y se utilizó la misma técnica descrita anteriormente. El motivo de esta nueva preparación fue tratar de evitar cualquier tipo de

acidez en el soporte; como se ha informado previamente en bibliografía [11], el cloro residual proveniente del empleo de ácido cloroplático como solución impregnante confiere cierta acidez al soporte. Este catalizador será identificado de aquí en adelante como Pt/SiO₂-II. Los cálculos correspondientes para esta nueva preparación se muestran Tabla V.1 (fila 5).

Al finalizar el proceso de impregnación, los catalizadores preparados fueron secados en estufa con la finalidad de evaporar el agua provenientes de las soluciones precursoras. El proceso de secado en todos los casos duró 12 horas, aproximadamente, y la temperatura a la cual se efectuó fue de 353 K.

Las muestras secas fueron sometidas a un tratamiento térmico con el objetivo de descomponer los precursores metálicos y llevarlos a su forma de óxidos. Todos los catalizadores fueron calcinados a 723 K durante 4 horas en una corriente de aire (60 ml/min). Por último fueron sometidos a un tratamiento térmico para llevarlos a la forma metálica que consistió en una reducción a 673 K durante horas en flujo de H₂ (50 ml/min).

V.2.1.2. Catalizadores para Water Gas Shift.

Los catalizadores seleccionados para ser ensayados en la reacción de WGS fueron: Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂, Pt/TiO₂ y Pt/SiO₂-II, todos con una carga de Pt de aproximadamente 0.5% p/p. Debido a que Pt/SiO₂-II y Pt/TiO₂ fueron los mismos que los utilizados en la reacción de reformado, aquí nos centraremos en la preparación de Pt/CeO₂ y Pt/ZrO₂.

La CeO₂ utilizada fue una muestra comercial Rhodia HSA5 de 260 m²/g de superficie específica.

V.2.1.2.a. Método de preparación de la ZrO₂

La ZrO₂ se obtuvo mediante la técnica de sol-gel sugerida por Rossignol et al. [12]. El precursor empleado fue n-propóxido de zirconio (Zr(OC₃H₇)₄) disuelto en alcohol isopropílico. Para efectuar la precipitación, a la solución anterior con agitación se le agregó gota a gota agua destilada para que se produzca la hidrólisis de la mezcla y la formación del pseudogel. Luego, se realizó la maduración del pseudogel a 323 K con agitación para facilitar la evaporación del alcohol. Posteriormente, la muestra fue secada en estufa a 393 K durante 12 horas y calcinada a 873 K durante 4 horas.

V.2.1.2.b. Preparación de los catalizadores para WGS

El método seleccionado para la preparación de los catalizadores fue el de impregnación a humedad incipiente para lo cual se siguió el mismo protocolo explicado anteriormente. Para la preparación de los catalizadores Pt/CeO₂ y Pt/ZrO₂ se empleó Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ que es una sal metálica sin cloro soluble en agua.

Al finalizar el proceso de impregnación, los soportes húmedos fueron secados en estufa con la finalidad de evaporar el agua presente en las soluciones precursoras y de esta forma dejar depositado los metales en la estructura porosa de los soportes. El proceso de secado en todos los casos duró 12 horas, aproximadamente, y la temperatura a la cual se efectuó fue de 353 K.

Las muestras secas fueron sometidas a un tratamiento térmico con el objetivo de descomponer los precursores metálicos y llevarlos a su forma de óxidos. Pt/CeO₂ y Pt/ZrO₂ fueron tratadas a 673 K durante 4 horas en una corriente de aire (60 ml/min). Finalmente los catalizadores fueron reducidos en flujo de H₂ (50 ml/min.) durante 3 horas a 673 K.

V.3. Caracterización de catalizadores

Tanto los soportes como los catalizadores preparados fueron caracterizados con el objetivo de conocer sus propiedades fisicoquímicas y poder correlacionarlas con el comportamiento catalítico.

V.3.1. Determinación del área superficial específica.

Las áreas superficiales específicas tanto de los soportes utilizados como de los catalizadores preparados se determinaron a partir de los datos de isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [13].

Tabla V.2. Superficie específica de soportes y catalizadores

Catalizador	S _{BET} soporte (m ² /g)	S _{BET} catalizador (m ² /g)
Pt/SiO ₂ -I	230	225
Pt/Al ₂ O ₃	180	175
Pt/TiO ₂	186	180
Pt/MgO	106	108
Pt/SiO ₂ -II	230	227
Pt/CeO ₂	260	242
Pt/ZrO ₂	51	45

Los valores de superficies específicas (m²/g), determinadas por el método BET a partir de las isotermas de fisisorción de N₂ correspondientes, de los soportes y de los catalizadores se informan en la Tabla V.2.

Las áreas superficiales de los soportes variaron en un amplio rango, siendo SiO₂ el que presenta mayor área (230 m²/g) y ZrO₂ el de menor valor (51 m²/g). Para el caso de los catalizadores se observa la misma tendencia, siendo los catalizadores soportados en SiO₂ los de mayor superficie. Como muestra la Tabla V.2 el procedimiento de impregnación a humedad incipiente no modifica en forma significativa los valores de área superficial del soporte; por lo tanto podemos inferir que la impregnación de Pt no produce cambios en las propiedades texturales de los soportes empleados.

V.3.2. Determinación del contenido de Pt y de la dispersión metálica.

Para determinar la composición química de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica. Usando esta técnica se determinó el contenido de Pt en los catalizadores preparados.

Con el objetivo de determinar la dispersión de Pt (D_{Pt}) en los catalizadores preparados, se utilizó la quimisorción selectiva de H₂, tal cual se explica en el Capítulo III (sección III.3.5).

En la Tabla V.3 se muestran los resultados de contenido de Pt y D_{Pt} obtenidos mediante quimisorción de H₂ para todos los catalizadores utilizados. Todos los catalizadores mostraron similar contenido de Pt (entre 0.40 y 0.50% p/p). Con respecto a los resultados de dispersión metálica se observa que todos los catalizadores presentaron valores de D_{Pt} entre 35 y 50%, excepto Pt/TiO₂ (11%) y Pt/ZrO₂ (73%).

Tabla V.3. Contenido de Pt y dispersión metálica de los catalizadores

Catalizador	Contenido de Pt (% p/p)	Dispersión de Pt D_{Pt} (%)
Pt/SiO ₂ -I	0.48	42
Pt/Al ₂ O ₃	0.47	45
Pt/TiO ₂	0.50	11
Pt/MgO	0.49	35
Pt/SiO ₂ -II	0.50	38
Pt/CeO ₂	0.40	49
Pt/ZrO ₂	0.48	73

V.3.3. Medición de acidez y basicidad superficiales para los catalizadores empleados en la reacción de reformado con vapor.

El procedimiento utilizado para determinar la cantidad de sitios ácidos totales presentes en la superficie de los catalizadores fue Desorción de NH₃ a Temperatura Programada (TPD NH₃). La técnica consiste en adsorber NH₃ sobre la superficie del sólido a temperatura ambiente y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura y registrando la cantidad de gas desorbido. Se obtuvieron los perfiles de desorción correspondiente y mediante la integración de las curvas se calculó la cantidad total de sitios ácidos.

La técnica empleada para determinar la cantidad de sitios básicos totales presentes en la superficie de los catalizadores, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y fuerza fue Desorción de CO₂ a Temperatura Programada (TPD de CO₂). El procedimiento consiste en adsorber CO₂ sobre la superficie del sólido y posteriormente

desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, registrándose al mismo tiempo la cantidad de gas desorbido. La densidad de sitios básicos total se calcula por integración del área bajo la curva de TPD de CO₂. En la Tabla V.4 se muestran los resultados obtenidos.

Pt/TiO₂ presentó la mayor densidad de sitios ácidos seguido de Pt/Al₂O₃ (173 y 118 μmol NH₃/g, respectivamente). La muestra de Pt/SiO₂-I presenta muy baja densidad de sitios ácidos (8 μmol NH₃/g). Sin embargo el soporte utilizado es de naturaleza neutra, es decir no posee sitios ácidos, por lo cual podemos inferir que esta pequeña acidez es debida a la presencia de Cl residual proveniente de la solución de impregnación tal como se ha reportado en la bibliografía [11]. El catalizador de Pt/SiO₂-II (preparado a partir de solución libre de Cl) no muestra ningún pico de desorción de NH₃.

Tabla V.4. Propiedades ácidas y básicas de catalizadores

Catalizador	NH₃ TPD (μmol/g_{cat})	CO₂ TPD (μmol/g_{cat})
Pt/SiO ₂ -I	8	-
Pt/Al ₂ O ₃	118	18
Pt/TiO ₂	173	35
Pt/MgO	18	479
Pt/SiO ₂ -II	0	-

Como era esperable, Pt/MgO presenta la mayor densidad de sitios básicos (479 μmol CO₂/g) mientras que la basicidad de Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ fue baja (35 y 18 μmol CO₂/g respectivamente).

En resumen, se prepararon catalizadores con contenido de Pt y dispersión metálica similares en todos los casos excepto Pt/TiO₂, el cual tuvo una dispersión notablemente más baja. En cuanto a la naturaleza de los soportes, estos son muy diferentes entre sí, ya que se

utilizan soportes básicos (MgO), ácidos (Al₂O₃, TiO₂), con propiedades redox (TiO₂) [8] y neutros (SiO₂).

V.4. Ensayos de actividad catalítica

V.4.1. Influencia de la temperatura de reacción.

Los catalizadores preparados fueron utilizados en la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua, la cual se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo. Las condiciones elegidas con el propósito de evaluar la influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica fueron:

- Presión: 1 bar
- Catalizador: Pt/SiO₂-I
- $m_{\text{cat}}/F_{\text{gly}}^0$ (tiempo de contacto): 46 g_{cat} h/mol glicerol
- Alimentación: solución de glicerol al 10 % en agua
- La alimentación llega al reactor en fase gas previo paso por un vaporizador calefaccionado
- La temperatura se varió entre 573 y 623 K

Se tomaron muestras periódicamente, tanto de la fase gas como del condensado y se analizaron tal cual se explicó en el Capítulo III (sección III.5.1). En la Figura V.1 se grafica la conversión total de glicerol (X_{gly}), conversión a productos gaseosos (X_{gly}^G), y composición molar de la fase gaseosa en función del tiempo de reacción para el reformado con vapor de glicerol a 573, 598 y 623 K empleando Pt/SiO₂-I.

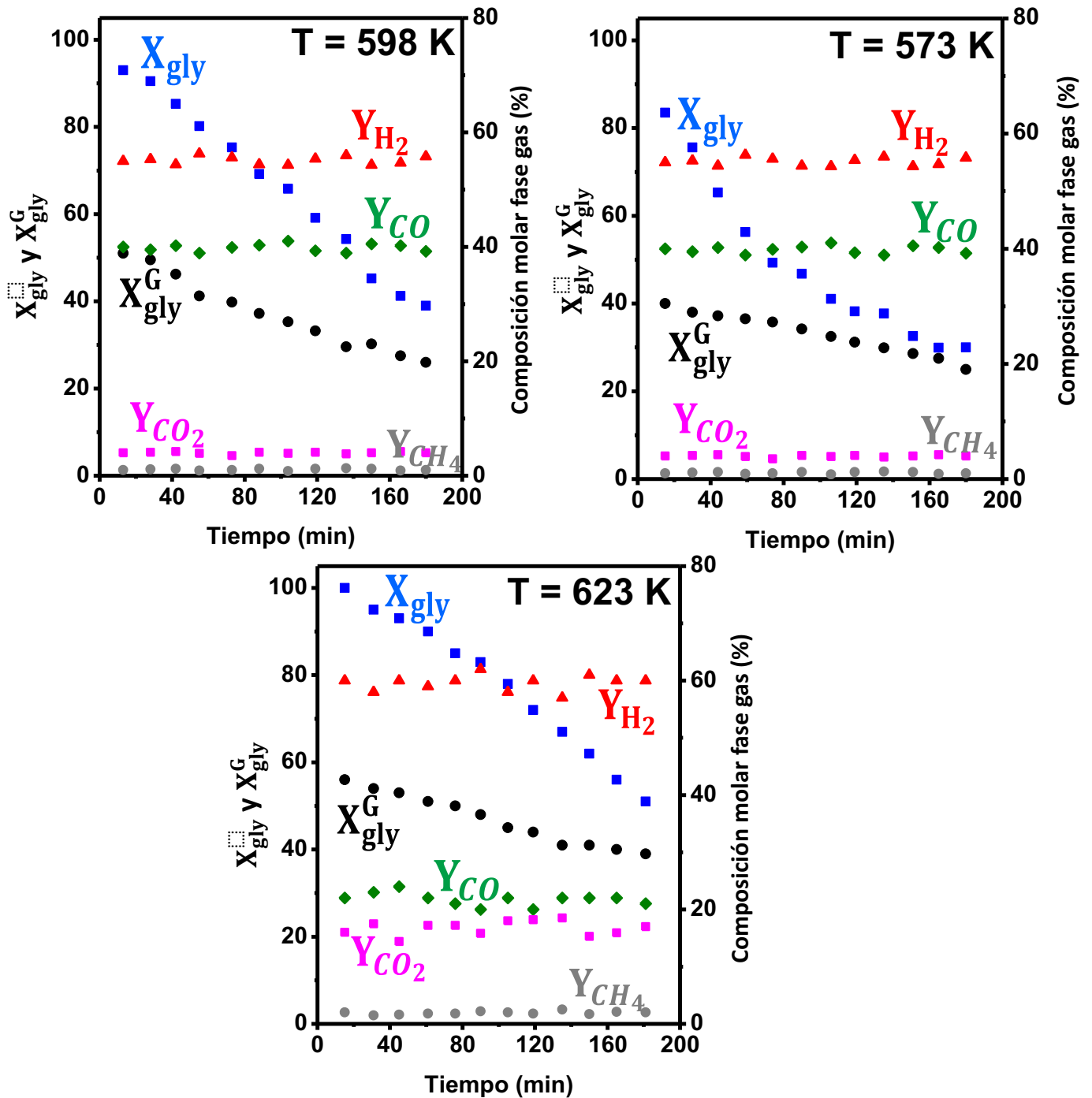


Figura V.1. Conversión de glicerol (X_{gly}), conversión de glicerol a productos gaseosos (X_{gly}^G) y composición molar de la fase gaseosa (Y_{H_2} , Y_{CO_2} , Y_{CO} , Y_{CH_4}) en función del tiempo de reacción para diferentes temperaturas empleando Pt/SiO₂-I.

[$P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=46$ g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, $P_{H_2O}=0.93$ bar, $P_{gly}=0.02$ bar, $P_{He}=0.05$ bar]

Cualitativamente, se observó un comportamiento similar en todos los ensayos con respecto a la conversión total (X_{gly}) y conversión a productos gaseosos (X_{gly}^G), las cuales disminuyeron con el tiempo de reacción evidenciando una desactivación del catalizador con el tiempo. Para una mejor comparación cuantitativa, los resultados obtenidos se muestran también en la Tabla V.5.

Tabla V.5. Estudio de la influencia de la temperatura empleando Pt/SiO₂-I.

T [K]	X_{gly}		X_{gly}^G		Composición molar fase gas(%)			
	t=0 h	t=3 h	t=0 h	t=3 h	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
573	84	30	40	25	55	40	4	1
598	93	39	51	26	56	39	5	1
623	100	50	56	39	60	22	20	2

[$P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=46$ g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, $P_{H_2O}=0.93$ bar, $P_{gly}=0.02$ bar, $P_{He}=0.05$ bar]

Analizando los datos presentados se ve que el aumento de la temperatura de reacción desde 573 a 623 K aumenta significativamente los valores iniciales de X_{gly}^G (de 84 a 100%) y X_{gly} (de 40 a 56 %). A su vez los valores obtenidos a las 3 horas de reacción también fueron superiores en la reacción efectuada a 623 K ya que la conversión total (X_{gly}) es de 30% a 573 K y de 50 % a 623 K, mientras que la conversión a productos gaseosos es de 25 y 39 % respectivamente.

La composición de la fase gas también varió significativamente al aumentar la temperatura. El H₂ es el componente que se encuentra en mayor proporción en todo el rango de temperatura estudiado, creciendo de 55% (573 K) a 60% (623 K). Cabe mencionar que según la estequiometría de la Reacción V.1, el máximo valor de H₂ que se puede

obtener es de 70%. La formación de metano (CH_4) no fue significativa, ya que no superó el 2% en ninguno de los ensayos. El CO es el segundo producto gaseoso en proporción, y su fracción molar disminuyó desde 40% a 573 K hasta 22% a 623 K. En contraste, la concentración de CO_2 , aumentó con la temperatura de reacción de 4% (573 K) a 20% (623 K).

Como se ve en la Tabla V.5, con Pt/SiO₂-I como catalizador, y demás condiciones ya detalladas anteriormente, la temperatura de operación más favorable para la producción selectiva de H₂ fue 623 K, debido a que se generó mayor cantidad de productos gaseosos (X_{gly}^G) y la concentración molar de H₂ (Y_{H_2}) fue mayor. Consistentemente, otros autores han reportado que mayores temperaturas favorecen el proceso de reformado de glicerol con vapor de agua [14].

Por lo tanto se seleccionó 623 K para realizar los ensayos tendientes a evaluar el efecto que la naturaleza del soporte utilizado tiene sobre la actividad catalítica.

V.4.2. Estudio del efecto de la naturaleza del soporte.

El efecto del soporte sobre la producción de H₂ en el reformado de glicerol se estudió a 623 K, empleando catalizadores con igual carga de Pt (0.5% p/p) y alimentando una solución acuosa al 10 % p/p de glicerol. Los catalizadores ensayados fueron (Pt/SiO₂-I, Pt/SiO₂-II Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/MgO). Los niveles de conversión iniciales (a t=0) obtenidos (X_{gly} y X_{gly}^G) se muestran en la Figura V.2. Todos los catalizadores presentaron conversión total inicial cercana al 100%.

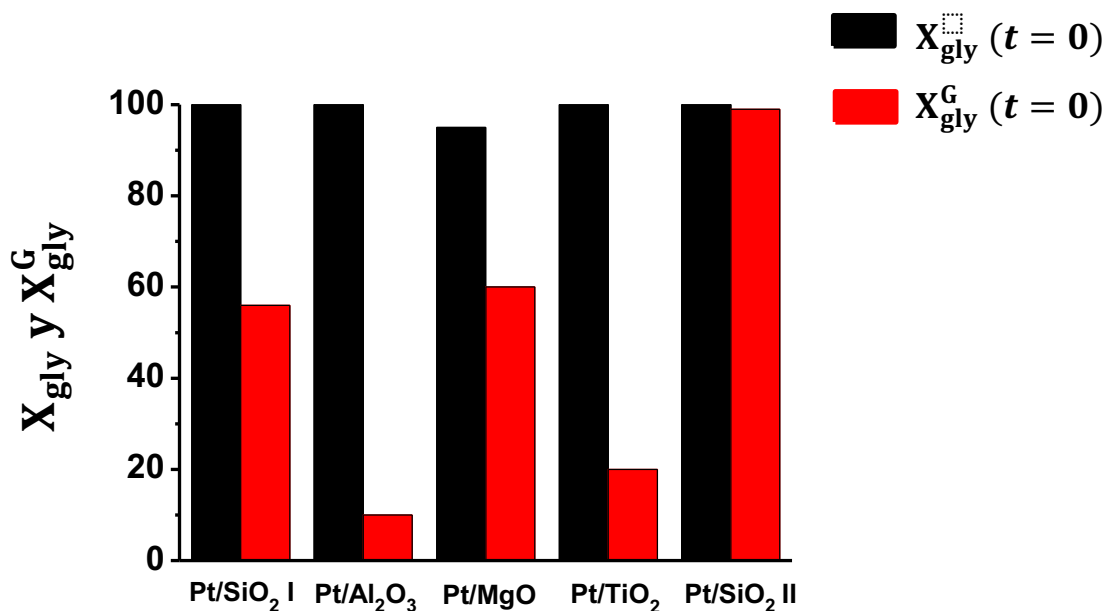


Figura V-2. Conversión total (X_{gly}) y conversión a productos gaseosos (X_{gly}^G) para los distintos catalizadores ensayados en reacción.

[T=623 K, $P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=46$ g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, $P_{H_2O}=0.93$ bar, $P_{gly}=0.02$ bar, $P_{He}=0.05$ bar]

Como se observa, los catalizadores soportados sobre sílice (Pt/SiO₂-I, Pt/SiO₂-II) y MgO favorecieron notablemente la conversión de glicerol a productos gaseosos ($X_{gly}^G > 56\%$) y por consiguiente, la producción de H₂. A pesar de la alta conversión total observada, los catalizadores de Pt soportados sobre Al₂O₃ y TiO₂ no resultaron efectivos en la formación de productos gaseosos (X_{gly}^G de 10 y 20% respectivamente), debido a que se formaron gran cantidad de productos líquidos (X_{gly}^L entre 80 y 90 %). Estos resultados sugieren que cuando el Pt se soporta sobre un sólido ácido como la alúmina (Al₂O₃) o titania (TiO₂), gran parte del glicerol se consume en reacciones secundarias indeseables tales como deshidrataciones y deshidrogenaciones catalizadas por la presencia de dichos

sitios ácidos. Efectivamente, al analizar la fase condensada obtenida durante la reacción empleando Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ se detectan numerosos productos de la descomposición del glicerol (acetol, acroleína, 1,2 propanodiol y acetaldehído entre otros), de acuerdo con lo informado por Pompeo et al. [6].

Si bien se ha reportado en literatura [8] que Pt/TiO₂ es mucho más activo que Pt/SiO₂ en la reacción de WGS (Reacción V.2, segunda etapa en el proceso global de reformado con vapor) los resultados obtenidos muestran que en este caso los sitios ácidos del soporte (TiO₂) no favorecieron la conversión de glicerol en productos gaseosos (Reacción V.1, primera etapa en el proceso global de reformado), principalmente H₂ y CO (Reacción V.2) y es por esto que Pt/TiO₂ no resulta útil en la producción selectiva de H₂ a partir de glicerol que es el objetivo de este trabajo.

A pesar de que la conversión de glicerol disminuyó en función del tiempo debido a la desactivación de los catalizadores (lo cual se estudiará en la siguiente sección), la selectividad hacia los diferentes productos de reacción, particularmente gaseosos, se mantuvo constante. En la Tabla V.6 se muestran la composición molar de la fase gas, la selectividad y rendimiento a H₂. La concentración molar de los productos gaseosos fue aproximadamente igual para todos los catalizadores con H₂ como componente principal (fracción molar de H₂ aprox. 60%, CO entre 20 y 23%, CO₂ entre 14 y 16% y CH₄ entre 1 y 2%). La excepción es el catalizador Pt/SiO₂-II, donde la proporción de H₂ fue mayor (69% molar), disminuyó la fracción de CO (7% molar) y creció la concentración molar de CO₂ (23%), mientras que CH₄ permaneció en el orden de 1%. La selectividad a H₂ (S_{H_2}), calculada de acuerdo a la Ecuación V.5, fue de 80% al emplear Pt/SiO₂-II y de entre 60 y

70% para el resto de los catalizadores. En cuanto al rendimiento (η_{H_2}), definido según la Ecuación V.6, podemos ver que los catalizadores con mayor densidad de sitios ácidos como Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ mostraron bajos valores de η_{H_2} (6 y 14% respectivamente). El catalizador Pt/SiO₂-I y el catalizador soportado sobre MgO mostraron rendimientos similares (39 y 42%). Por su parte Pt/SiO₂-II, además de ser el catalizador más selectivo hacia la formación de productos gaseosos, fue el que mayor concentración de H₂ permitió obtener a la salida del reactor (69 % molar) presentando un rendimiento a H₂ de 79%.

Tabla V.6. Resultados catalíticos empleando soportes de distinta naturaleza

Catalizador	Composición molar fase gas (%)				S _{H₂} (%)	η_{H_2} (%)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		
Pt/SiO ₂ I	60	22	16	2	64	39
Pt/Al ₂ O ₃	59	23	16	2	61	6
Pt/MgO	62	23	14	1	70	42
Pt/TiO ₂	62	20	18	0	70	14
Pt/SiO ₂ II	69	7	23	1	80	79

[T=623 K, P_T=1 bar, m_{cat}/F_{gly}⁰=46 g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, P_{H₂O}=0.93 bar, P_{gly}=0.02 bar, P_{He}=0.05 bar]

Es necesario destacar la diferencia entre Pt/SiO₂-I que fue preparado a partir de una solución de ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆) y Pt/SiO₂-II, preparado utilizando nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) como solución impregnante. El primero presentó una pequeña acidez, la cual se debe a la presencia de Cl residual proveniente del precursor utilizado [11], mientras que el segundo careció totalmente de sitios ácidos, lo que fue comprobado mediante TPD de NH₃ (Tabla V.4). La menor selectividad hacia la formación de productos gaseosos observada en Pt/SiO₂ I en comparación con Pt/SiO₂ II se debió entonces a la acidez generada por el cloro residual proveniente de la solución precursora de Pt que favorece la conversión de glicerol en productos condensables no deseados.

De la serie de catalizadores ensayados en este Capítulo, Pt/SiO₂-II fue el catalizador más adecuado para producir H₂ selectivamente, mediante reformado de glicerol con vapor de agua a 623 K. Estos resultados sugieren que el Pt cuando es soportado sobre un sólido inerte como la SiO₂ cataliza selectivamente la rotura de enlaces C-C, C-H y O-H, lo que conduce a mayor formación de productos en fase gas y consecuentemente mayor producción de H₂, lo cual está de acuerdo con lo observado por otros autores [6,14,15]. Para verificar la ausencia de actividad catalítica de la sílice utilizada se ensayó el reformado de glicerol con vapor empleando la misma SiO₂ empleada como soporte y no se observó formación de productos líquidos o gaseosos. De esta forma, se corroboró que la sílice sólo cumple la función de soportar el Pt, el cual es el elemento realmente activo para catalizar la formación de H₂ a partir de glicerol y agua.

V.4.3. Estudio de la formación de depósitos carbonosos y desactivación de los catalizadores.

Como se mencionó anteriormente, se observó que durante los ensayos de reformado de glicerol con vapor de agua, tanto la conversión total (X_{gly}) como la conversión a productos gaseosos (X_{gly}^G) disminuyen con el transcurso del tiempo. En la Tabla V.7 se informan los valores de X_{gly}^G y X_{gly} al inicio (t=0) y al final de la reacción (t=3h) para los diferentes catalizadores y en la Figura V.3 se muestran las curvas de actividad correspondiente a cada una de estas reacciones catalíticas. La actividad se define como:

$$a_G = \frac{r_G}{r_G^0} \quad (\text{Ecuación V.10})$$

Donde a_G es la actividad del catalizador hacia la formación de productos gaseosos y es una función del tiempo de reacción, r_G es la velocidad de formación de productos gaseosos a un dado tiempo t y r_G^0 es la velocidad inicial de formación de productos gaseosos, es decir a tiempo cero.

Tabla V.7. Conversiones de glicerol al inicio y al final de la reacción

Catalizador	X_{gly}		X_{gly}^G	
	t=0 h	t=3 h	t=0 h	t=3 h
Pt/SiO₂-I	100	50	60	39
Pt/Al₂O₃	100	98	10	4
Pt/TiO₂	100	95	20	9
Pt/MgO	95	90	60	36
Pt/SiO₂-II	100	100	99	95

[T=623 K, $P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=46$ g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, $P_{H_2O}=0.93$ bar, $P_{gly}=0.02$ bar, $P_{He}=0.05$ bar]

Para comparar las desactivaciones iniciales de los distintos catalizadores empleados en reacción se empleó el parámetro d_0 [16], el cual se obtiene a partir de las curvas de actividad en función del tiempo, según:

$$d_0 = - \left[\frac{d a_G}{d t} \right]_{t=0} \quad (\text{Ecuación V.11})$$

Los valores de d_0 se calculan como las tangentes al origen de las curvas $a_G = f(t)$.

Como se ve en la Figura V.3, Pt/Al₂O₃ es el catalizador que mayor desactivación inicial presenta, seguido de Pt/TiO₂, mientras que los catalizadores con menor desactivación son Pt/SiO₂-I y Pt/SiO₂-II. En particular, Pt/SiO₂-II se muestra muy estable durante las 3 horas de reacción permaneciendo la actividad (a_G) prácticamente invariable hasta el final de la reacción.

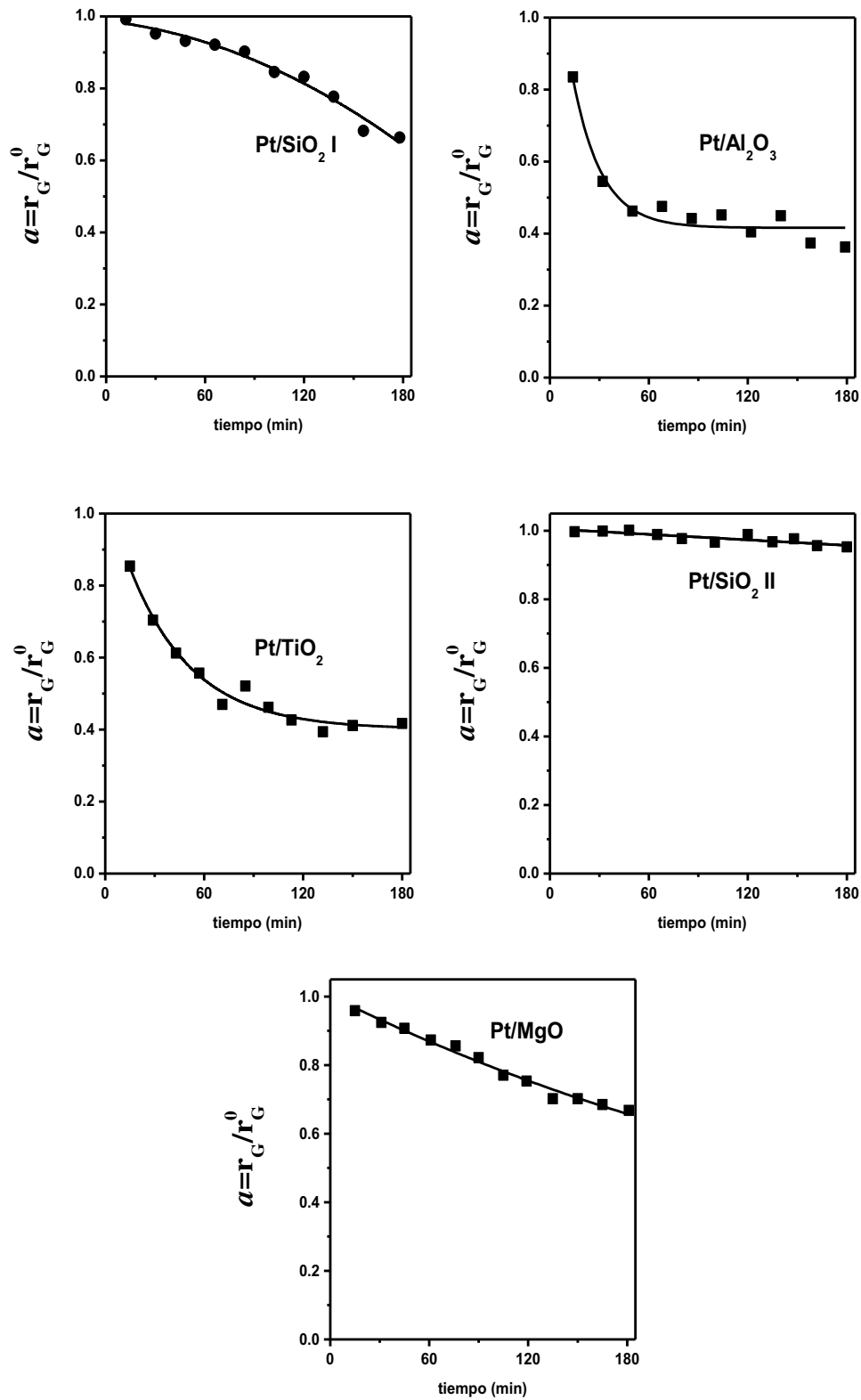


Figura V.3. Evolución de la actividad (a_G) en función del tiempo de reacción

[$T=623$ K, $P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=46$ g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, $P_{H_2O}=0.93$ bar, $P_{gly}=0.02$ bar, $P_{He}=0.05$ bar]

Debido a que una posible causa de la desactivación de los catalizadores es el bloqueo de los sitios activos por formación de depósitos carbonosos (coque), los catalizadores empleados en reacción se sometieron a ensayos de Oxidación a Temperatura Programada (TPO, velocidad de calentamiento=10 K/min) con el objeto de cuantificar los residuos carbonosos depositados en el sólido. Los perfiles de TPO obtenidos se muestran en la Figura V.4.

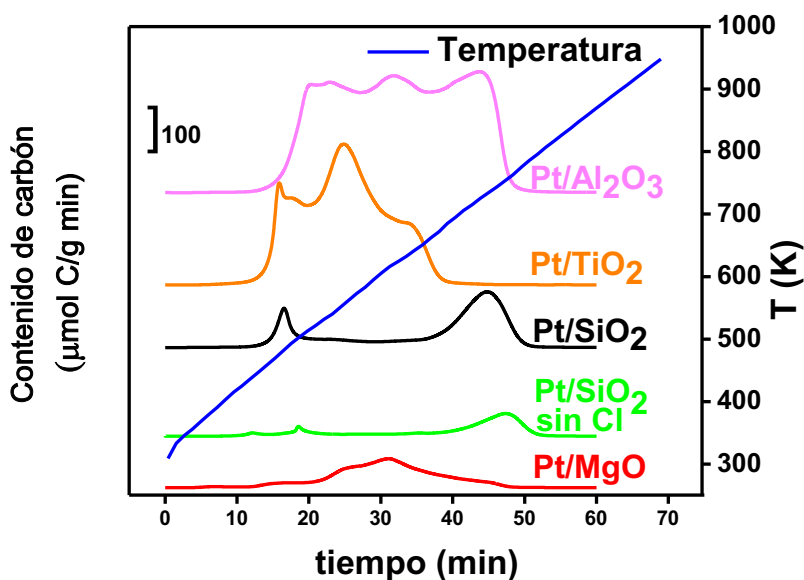


Figura V.4. Perfiles de Oxidación a Temperatura Programada para los distintos catalizadores ensayados en reacción.

La cuantificación de los depósitos carbonosos se realiza por integración de los perfiles de TPO obtenidos en función del tiempo. El coque depositado expresando como g C/100 g catalizador y $\mu\text{mol de C/m}^2$ se informa en la Tabla V-8.

Los catalizadores que presentan mayor densidad de sitios ácidos (Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂), son los que mayor cantidad de coque formaron durante la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua (50 y 30 $\mu\text{mol C/m}^2$ respectivamente), mientras que Pt/SiO₂-II formó una cantidad significativamente menor (3 $\mu\text{mol C/m}^2$).

Tabla V-8. Contenido de coque para cada catalizador

Catalizador	Coque (% w/w)	Coque ($\mu\text{mol C/m}^2$)
Pt/SiO ₂ -I	2.1	8
Pt/Al ₂ O ₃	10.4	50
Pt/TiO ₂	6.4	30
Pt/MgO	1.5	7
Pt/SiO ₂ -II	0.8	3

Con el objetivo de verificar si existe una relación entre la desactivación inicial de los catalizadores y el carbón presente en las muestras utilizadas en reacción se graficó en la Figura V.5 este parámetro (d_0) en función del contenido de coque ($\mu\text{mol C/m}^2$). Se observa que la desactivación inicial de los catalizadores varía en forma aproximadamente lineal con la cantidad de depósitos carbonosos formados durante la reacción, lo cual sugiere que la formación de coque es causante de la disminución de la conversión de glicerol durante el transcurso de la reacción. A su vez los catalizadores ácidos son los que mayor contenido de carbón muestra después de 3 h de reacción, lo que sugiere que la presencia de sitios ácidos cataliza la formación de productos condensables que son precursores de coque, lo cual ampliamente conocido en bibliografía [6].

Además se ve una importante diferencia en los valores de desactivación inicial entre Pt/SiO₂-I y Pt/SiO₂-II, lo cual evidencia que la selección del precursor es decisiva para lograr un catalizador más estable.

Según los resultados informados hasta aquí, Pt/SiO₂-II resulta ser el mejor catalizador, ya que mostró la mayor conversión a productos gaseosos y el mayor rendimiento a H₂, produciendo una menor cantidad de coque.

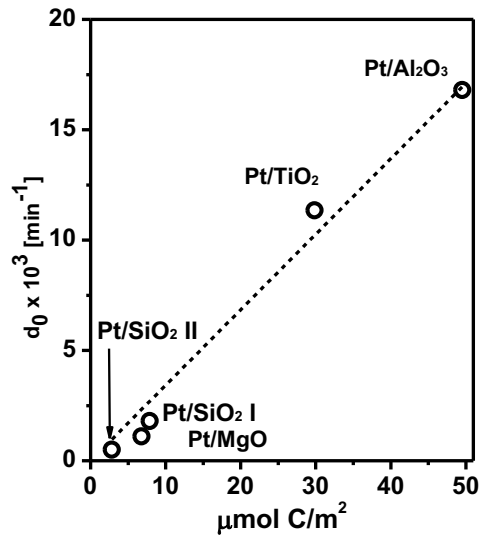


Figura V.5. Desactivación inicial (d_0) en función del contenido de carbón para los distintos catalizadores.

[$T=623 \text{ K}$, $P_T=1 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}}/F_{\text{gly}}^0=46 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol glicerol}$, 10% p/p. glicerol, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.93 \text{ bar}$, $P_{\text{gly}}=0.02 \text{ bar}$, $P_{\text{He}}=0.05 \text{ bar}$]

V.4.4. Optimización de la producción de H_2 a partir de glicerol por reformado con vapor de agua.

Debido a que se detectaron cantidades importantes de CO en el efluente gaseoso de la reacción, entre 7 y 23 % molar (Tabla V.6), y que según la Reacción V.3 el CO puede reaccionar con agua mediante el proceso WGS para producir H_2 adicional, se ve que un aumento en la producción de H_2 se puede lograr promoviendo la reacción de WGS.

Se propuso colocar un segundo lecho catalítico en serie con el primero y que opere a la misma temperatura, con el objetivo de maximizar la producción de H_2 . Fue necesario entonces seleccionar el catalizador más adecuado para constituir ese segundo lecho y para

esto se estudió la reacción de WGS empleando catalizadores de Pt soportados sobre óxidos simples.

V.4.4.1. Estudio de reacción de Water Gas Shift.

Si bien los catalizadores más utilizados en el proceso de Water Gas Shift a baja temperatura son basados en Cu, existen en la literatura trabajos que informan que catalizadores de Pt soportados sobre óxidos metálicos reducibles pueden ser más activos en la reacción de WGS y ofrecer mayor resistencia a la sinterización [17].

Dentro de los catalizadores de Pt soportados sobre óxidos simples, se ha informado en la bibliografía que Pt/CeO₂, Pt/TiO₂, y Pt/ZrO₂ promueven eficientemente la reacción de WGS a temperatura moderadas (473-623 K) [18,19,20,21]. Asimismo, se ha publicado que Pt soportado sobre TiO₂ es más activo en la reacción WGS a baja temperatura (523 K) que soportado sobre otros óxidos como CeO₂, ZrO₂ u óxidos mixtos [8]. Por lo tanto se decidió realizar pruebas catalíticas utilizando Pt(0.5% p/p)/CeO₂, Pt(0.5% p/p)/TiO₂, y Pt(0.5% p/p)/ZrO₂. Además también se evaluó una muestra de Pt/SiO₂-II debido a su excelente desempeño mostrado en el proceso de reformado con vapor de agua. Estos catalizadores se ensayaron en la reacción de Water Gas Shift en condiciones similares a las de operación del reformado con vapor de agua, esto es temperatura de 623 K y exceso de agua (relación elegida para la WGS: CO:H₂O 3:1).

La conversión de CO (X_{CO}) se calculó según:

$$X_{CO} = \frac{Y_{CO}}{(Y_{CO} + Y_{CO_2})} \quad (\text{Ecuación V.12})$$

Donde:

Y_{CO} = fracción molar de CO a la salida del reactor

Y_{CO_2} = fracción molar de CO₂ a la salida del reactor

En la Figura V.6 se muestra la conversión de CO (X_{CO}) en función del tiempo de reacción para los distintos catalizadores ensayados. La conversión decae levemente al inicio de la reacción en todos los casos y luego alcanza un estado estacionario que se mantiene hasta el final.

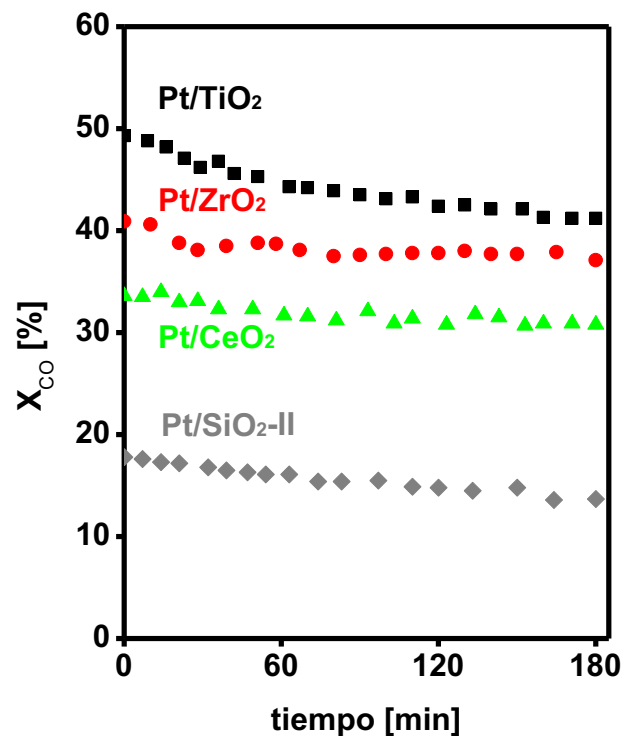
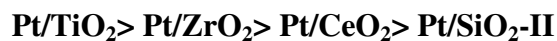


Figura V.6. Conversión de CO (X_{CO}) en WGS sobre catalizadores basados en Pt

[$T=623$ K, $P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=2.17$ g_{cat} h/mol CO, 10% p/p. glicerol, $P_{CO}=0.03$ bar, $P_{H_2O}=0.09$ bar, $P_{He}=0.88$ bar]

Como se observa en la Figura V.6 el orden de actividad que mostraron los catalizadores es el siguiente:



De acuerdo con la literatura disponible, los catalizadores de Pt promueven la reacción WGS mediante un mecanismo monofuncional metálico o mecanismos bifuncionales metal-soporte dependiendo de la reducibilidad del soporte. La sílice (SiO_2) no es reducible y por lo tanto Pt/ SiO_2 -II cataliza la reacción WGS a través de un mecanismo monofuncional que implica la adsorción y la activación de los reactivos, CO y agua, sobre el metal. La actividad para la reacción WGS sobre catalizadores basados en Pt depende en gran medida de las propiedades redox del soporte, esencialmente debido a que el proceso involucra etapas que se producen mediante un mecanismo bifuncional metal-soporte [8,22].

Pt/ TiO_2 fue el catalizador que mostró mayor conversión de CO entre los catalizadores estudiados aquí para las condiciones experimentales elegidas, lo cual coincide con resultados previamente informados en la literatura a baja temperatura (303-573 K) [8]. Por lo tanto, se seleccionó el catalizador Pt(0.5% p/p)/ TiO_2 como la muestra más activa para favorecer la etapa de WGS a 623 K.

V.4.4.2. Implementación de un sistema de reacción de doble lecho catalítico.

Los resultados mostraron que Pt/ SiO_2 -II resultó el más activo y estable en la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua (Tabla V.6 y Figura V.2), siendo además el que menos cantidad de depósitos carbonosos formó (Figuras V.4 y V.5). Sin embargo, la fase gaseosa contiene aún cantidades importantes de CO (Tabla V.6).

Por lo tanto y con el propósito de disminuir el contenido de CO y aumentar la selectividad a H_2 se diseñó un sistema de reacción con dos lechos de catalizador que operen a la misma temperatura. En la parte superior del reactor se colocó Pt/ SiO_2 -II y a continuación se agregó un lecho de Pt/ TiO_2 , que es el catalizador que presentó mejor

desempeño en la reacción de WGS. Ambos catalizadores se separaron mediante un relleno inerte (cuarzo) y operan a la misma temperatura de reacción (623 K). El esquema del sistema de reacción de doble lecho catalítico junto con la composición de la fase gas obtenida en cada caso se muestra en la Figura V.7

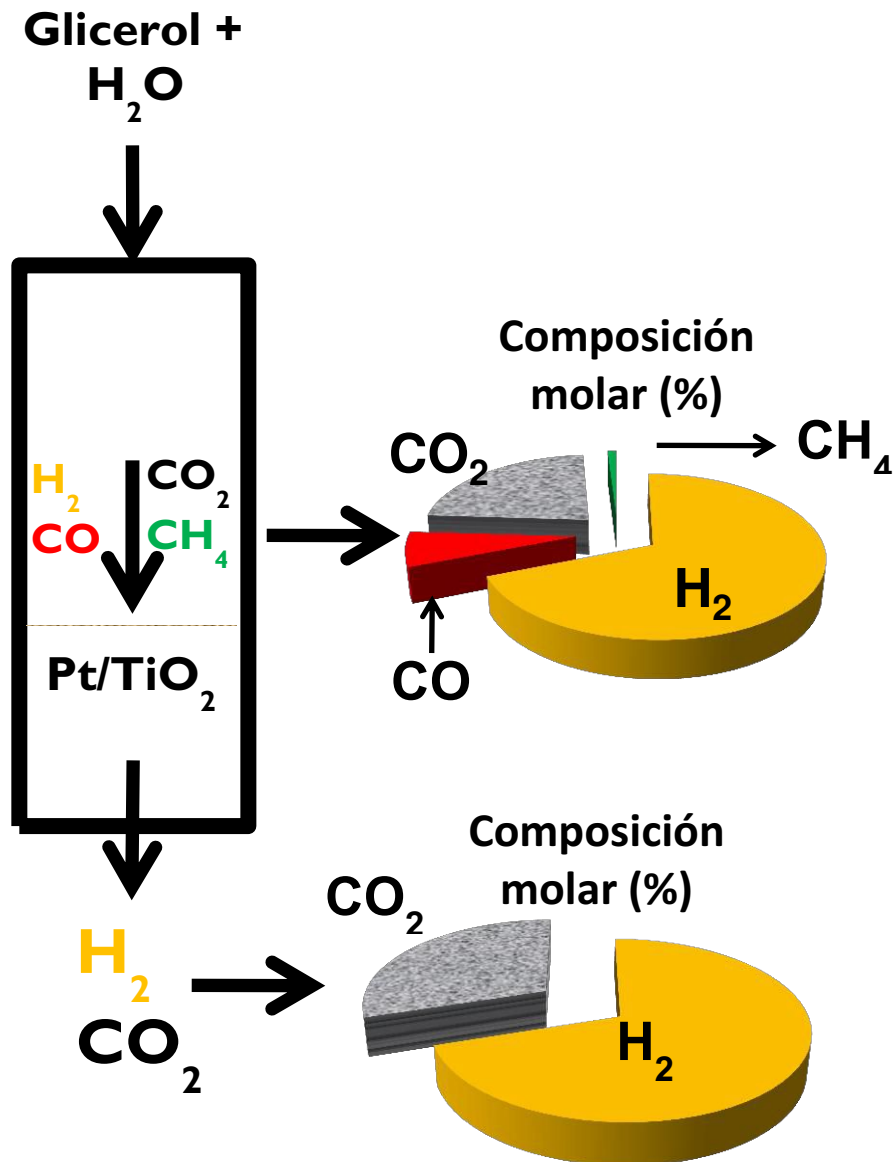


Figura V.7. Esquema de operación del sistema de reacción de doble lecho catalítico. [[T=623 K, $P_T=1$ bar, $m_{cat}/F_{gly}^0=92$ g_{cat} h/mol glicerol, 10% p/p. glicerol, $P_{H_2O}=0.93$ bar, $P_{gly}=0.02$ bar, $P_{He}=0.05$ bar]

Cuando se comparan los resultados obtenidos utilizando Pt/SiO₂-II, que es el mejor catalizador ensayado hasta aquí, con los que se obtienen con el sistema de doble lecho se observan mejoras notables en este último caso. Tal cual se observa en la Tabla V.6, en el caso de la utilización de un solo lecho (Pt/SiO₂-II) la conversión total (X_{gly}) y la conversión a productos gaseosos al inicio fueron de 100 %, mientras que pasadas las tres horas de reacción X_{gly}^G decayó levemente (95%). Como se mencionó anteriormente el efluente gaseoso contiene 7% molar de CO.

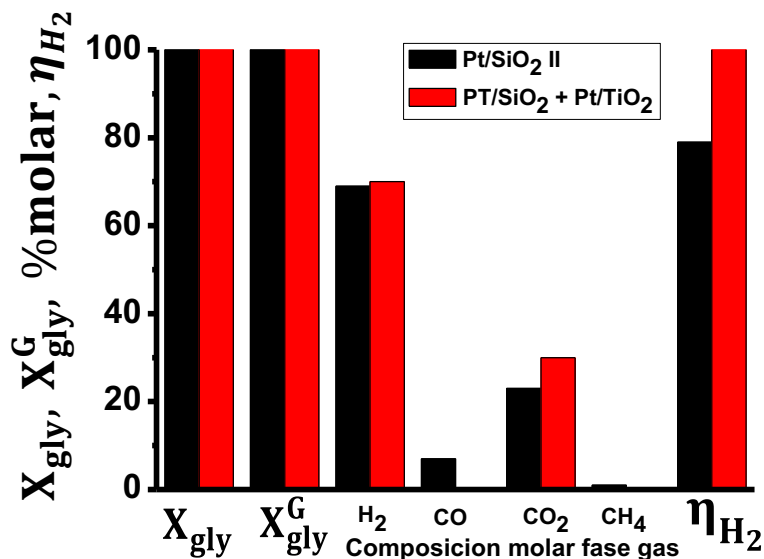


Figura V.8. Comparación de resultados con lecho simple y doble lecho catalítico.

[623 K; W/F_G⁰: 92 g h/mol glicerol, 10 % glicerol, P_T=101.3 kPa, P_{H₂O}=94.6 kPa, P_G=2 kPa, P_{He}=4.7kPa]

Cuando se analizaron los productos de reacción utilizando el sistema de dos lechos sólo se detectaron H₂ y CO₂, siendo las proporciones (70 y 30% respectivamente) las máximas posibles según la estequiometría de la Reacción V.1. Tanto X_{gly} como X_{gly}^G fueron de 100 % durante las 3 horas de reacción, lo cual indica una muy buena estabilidad

del sistema catalítico. En cuanto al rendimiento a H_2 también se observó una mejora (de 79 a 100%) durante todo el tiempo de reacción. La Figura V.8 muestra los resultados de X_{gly} , X_{gly}^G , rendimiento a H_2 y composición molar de la fase gaseosa obtenidos con Pt/SiO₂-II y con el doble lecho (Pt/SiO₂-II + Pt/TiO₂). Empleando el sistema de doble lecho se obtuvo un 100% de rendimiento a H_2 durante las 3 horas de reacción, maximizándose así la producción de H_2 .

V.5. Conclusiones

La producción de H_2 mediante el reformado de glicerol a 623 K sobre catalizadores soportados de 0.5%Pt depende significativamente de las propiedades ácido-básicas del soporte. Pt sobre soportes ácidos, tales como Al₂O₃ o TiO₂, produce bajos rendimientos de H_2 (< 15%) pues forma preferentemente compuestos líquidos. El empleo de soportes básicos, como MgO, mejora el rendimiento en H_2 (42%); no obstante, el mejor rendimiento en H_2 (79%) se obtiene cuando se emplean soportes inertes, tal como SiO₂. Además, este catalizador Pt(0.5%)/SiO₂ es estable durante el transcurso de la reacción dado que la ausencia de sitios ácidos disminuye notablemente la velocidad de formación de coque.

A los fines de optimizar la producción de H_2 en el reformado de glicerol, en este capítulo se ensayó un sistema de doble lecho catalítico consistente en un lecho superior de Pt(0.5%)/SiO₂ y un lecho inferior de Pt(0.5%)/TiO₂. Este último catalizador es altamente activo en la reacción de WGS y permite disminuir el contenido de CO y aumentar la

producción de H₂. Se constató que con este sistema de doble lecho catalítico se alcanzan rendimientos de H₂ del 100 %; es decir al convertir un mol de glicerol se obtienen 7 moles de H₂, que es el estequiométrico de la reacción de reformado de glicerol.

V.6. Referencias

- [1] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [2] Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A. *Catal. Today* 129 (2007) 355-364
- [3] Alcalá R, Mavrikakis M, Dumesic JA..J. *Catal.* 218 (2003) 178-190.
- [4] Mavrikakis; M.; Barteau M.A. *J. Molec. Catal. A: Chem* 131 (1998) 135-147
- [5] Shabaker, J.W.; Huber G. W.; Davda R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Catal. Lett.* 88 (2003) 1-8.
- [6] Pompeo, F.; Santori, G.; Nichio, N.N. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8912-8920.
- [7] Ciambelli, P.; Palma, V.; Ruggiero, A. *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 18-27.
- [8] Vignatti, C.; Avila, M. S.; Apesteguía, C. R.; Garetto, T. F. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7302-7312.
- [9] J. Le Page, J. Casyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landergem, in *Applied heterogeneous catalysis. "Manufacture. Use of solid catalysts"*, Technip Editions, Paris, 1987
- [10] Di Cosimo, J. I.; Díez, V.; Apesteguía, C. R. *Appl. Catal. A: General* 13 (1996) 149-166
- [11] Garetto, T. F.; Apesteguía, C. R. *Catal. Today* 62 (2000) 189-199
- [12] Rossignol, S.; Madier, Y.; Duprez, D. *Catal. Today* 50 (1999) 261-270
- [13] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [14] Soares, R. R.; Simonetti D. A.; Dumesic J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3982-3985.
- [15] Ni M.; Leung D. Y. C.; Leung M. K. H. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247.
- [16] Sad, M. E.; Padró, C. L.; Apesteguía C. R. *Appl. Catal. A: General* 475 (2014) 305-313.
- [17] Vignatti, Ch. I.; Avila, M.S. ; Apesteguía, C.R.; Garetto, T.F.; Apesteguía, C.R. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7302-7312.

[18] Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I. *Catal Today* 112 (2006) 49-52.

[19] Kyung-Ran Hwang, Son-Ki Ihm, Soon-Chul Park, Jong-Soo Park. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 6044-6051

[20] Ammal, S. C.; Heyden, A. J. *Catal.* 306 (2013) 78–90.

[21] Kalamaras, C. M.; Panagiotopoulou P.; Kondarides, D. I.; Efstathiou, A. M. *J. Catal.* 264 (2009) 117-129.

[22] Vignatti, Ch. I.; Avila, M.S.; Garetto, T.F.; Apesteguía, C.R. *Catal. Today* 171 (2011) 297-303.

CAPÍTULO VI

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE SORBITOL

CAPÍTULO VI: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE SORBITOL.

ÍNDICE

VI.1	Introducción.....	VI.1
VI.1.1	APR de sorbitol.....	VI.1
VI.1.2	Condiciones operativas.....	VI.3
VI.1.3	Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.....	VI.4
VI.2	Selección y Preparación de catalizadores.....	VI.7
VI.2.1	Caracterización de los soportes utilizados.....	VI.8
VI.2.1.1	Determinación del área superficial específica de soportes.....	VI.8
VI.2.1.2	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃).....	VI.9
VI.2.1.3	Espectro infrarrojo de piridina adsorbida.....	VI.10
VI.2.2	Preparación de catalizadores.....	VI.11
VI.3	Caracterización de catalizadores.....	VI.12
VI.3.1	Determinación del área superficial específica y dispersión metálica....	VI.12
VI.3.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	VI.14
VI.4	Ensayos de actividad catalítica.....	VI.14
VI.4.1	Comparación de distintos catalizadores en APR de sorbitol.....	VI.14
VI.4.2	Influencia de la velocidad espacial en la producción de H ₂ mediante APR de sorbitol.....	VI.18
VI.4.3	Análisis de la composición de la fase gas obtenida.....	VI.25
VI.4.4	Estudio del efecto de la carga metálica sobre la productividad de H ₂	VI.28
VI.4.5	Efecto de la concentración de sorbitol sobre la productividad de H ₂	VI.31
VI.5	Análisis del contenido de depósitos carbonosos de los catalizadores empleados en reacción.....	VI.34
VI.6	Conclusiones.....	VI.36
VI.7	Referencias.....	VI.38

CAPÍTULO VI: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE SORBITOL.

VI.1. Introducción

VI.1.1. APR de sorbitol

El reformado en fase acuosa (APR) es una vía de producción de hidrógeno de desarrollo relativamente reciente y muy atractiva, tanto técnicamente como desde el punto de vista de la sustentabilidad. Al contrario que el clásico reformado en fase gas estudiado en el Capítulo V, en APR se trabaja a bajas temperaturas (500-600 K), en fase líquida y presiones moderadas, y se pueden reformar una gran variedad de materias primas tales como sorbitol, xilitol, glucosa y otros compuestos oxigenados derivados de biomasa [1].

En el proceso global de reformado reacciona una molécula de sorbitol con seis moléculas de agua para la obtención de seis moléculas de dióxido de carbono y trece de hidrógeno, según la reacción:



Otra reacción involucrada en este proceso es la descomposición de sorbitol en gas de síntesis según la siguiente reacción endotérmica:



Adicionalmente, el CO producido puede reaccionar con agua mediante la reacción de cambio (en inglés, reacción Water Gas Shift, WGS) la cual es exotérmica y forma más

H₂. Esta reacción es muy importante, ya que además de producir hidrógeno adicional, elimina el CO que es un contaminante en el H₂ cuando se pretende utilizarlo en celdas de combustible



Esta reacción WGS es muy importante, ya que además de producir hidrógeno adicional, elimina el CO que es un contaminante en el H₂ cuando se pretende utilizarlo en celdas de combustible.

Por otra parte pueden ocurrir otras reacciones, como por ejemplo las metanaciones de CO y CO₂, las cuales ya han sido mencionadas en el Capítulo V, señalándose sus desventajas.



Durante el proceso de APR de sorbitol pueden ocurrir otras reacciones, tales como deshidrataciones, deshidrogenaciones, etc. que forman productos intermedios, en su mayoría condensables y que a su vez pueden reaccionar originando tanto productos gaseosos como líquidos en un entramado complejo de reacciones catalíticas. Kirilin et al. propusieron un esquema de reacción para APR de sorbitol [2] según el cual el sorbitol puede reaccionar mediante dos caminos principales, uno que se inicia con una deshidrogenación y conduce mayoritariamente hacia productos gaseosos y es el que nos interesa favorecer y otro que comienza con una deshidratación y conduce mayoritariamente

hacia productos condensables. En la Figura VI.1 se muestra el esquema de reacción adaptado.

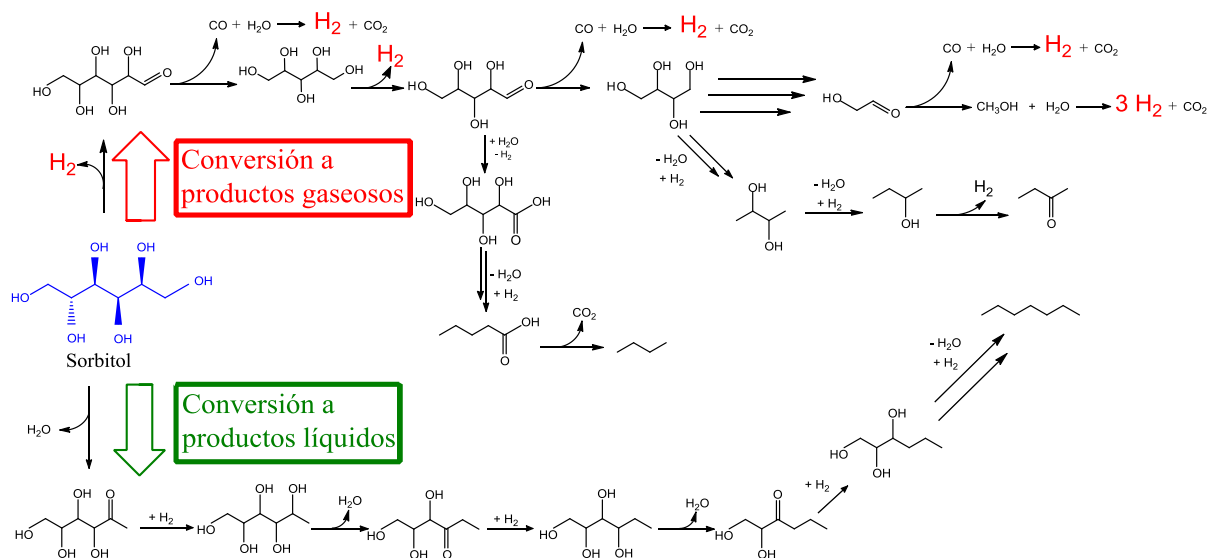


Figura VI.1. Esquema de reacción para APR de sorbitol. Adaptado de [2]

VI.1.2. Condiciones operativas.

La reacción se llevó a cabo en un equipo detallado en el Capítulo 3 sección III.5.2. Se utilizó una solución acuosa de sorbitol (1% en peso), la cual fue alimentada al reactor mediante una bomba tipo HPLC. El catalizador fue reducido in situ a 573 K empleando H₂ puro (50ml/min). A la salida del reactor se colocó un intercambiador de calor enfriado externamente con hielo para asegurar la condensación completa de los productos líquidos y a continuación un separador gas-líquido de manera de analizar separadamente las dos fases. La fase gaseosa se analizó on-line por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Shimadzu GC 2014 equipado con detectores FID y TCD. La fase condensada a la salida del reactor se colectó cada 60 min y se analizó mediante un cromatógrafo líquido de alta performance

(HPLC) Shimadzu con detector RID, utilizando una curva de calibrado para cuantificar el reactivo no reaccionado. Las condiciones cromatográficas para realizar los ensayos fueron determinadas experimentalmente como se informó en el Capítulo IV.

La reacción se llevó a cabo a 498 K y 29.3 bar. Lo usual en este tipo de estudios es trabajar a 4 bar sobre la presión de saturación del vapor del agua correspondiente a la temperatura de operación, que en este caso es 25.5 bar, para asegurar que el proceso se lleve a cabo en fase líquida [3].

VI.1.3. Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.

Debido a la complejidad del sistema de reacción y a la presencia de dos fases a la salida del reactor, es adecuado definir en primer lugar como se han calculado los principales parámetros que nos permitirán comparar el desempeño catalítico de los sólidos ensayado en esta tesis.

La conversión de sorbitol (X_S , moles de sorbitol convertidos/moles de sorbitol alimentados) se calcula según la ecuación:

$$X_S = \frac{F_S^0 - F_S}{F_S^0} \quad (\text{Ecuación VI.1})$$

en la cual F_S^0 es el caudal (moles/min) de sorbitol a la entrada del reactor y F_S es el caudal de sorbitol a la salida.

Como se mencionó anteriormente en este tipo de procesos donde parte de los productos se encuentran en la fase gas y otra parte en la fase líquida, es pertinente definir

una conversión de sorbitol a productos gaseosos (X_S^G , moles de sorbitol convertidos en productos gaseosos/moles de sorbitol alimentados) y una conversión de glicerol a productos líquidos (X_S^L , moles de sorbitol convertidos en productos líquidos/moles de sorbitol alimentados). La conversión X_S^G está definida en base a átomos de C, de acuerdo a:

$$X_S^G = \frac{\sum \alpha_i F_i}{\alpha_S F_S^0} \quad (\text{Ecuación VI.2})$$

Donde α_i son los átomos de C en la molécula del producto i , F_i el caudal molar del producto gaseoso i a la salida del reactor, y α_S los átomos de C en la molécula de sorbitol. Debido a que los únicos productos detectados en fase gaseosa fueron CO, CO₂ y CH₄, X_S^G resulta:

$$X_S^G = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{6 F_S^0} \quad (\text{Ecuación VI.3})$$

La conversión de sorbitol a productos líquidos (X_S^L , moles de sorbitol convertidos en productos líquidos/moles de sorbitol alimentados) se calcula como

$$X_S^L = X_S - X_S^G \quad (\text{Ecuación VI.4})$$

Trataremos de manera separada el cálculo de la selectividad hacia los productos que contienen carbono (provenientes exclusivamente del sorbitol) y la selectividad a H₂ (parte proviene del agua).

Para los productos gaseosos que contienen C, la selectividad hacia el producto i (S_i) se define según la siguiente ecuación:

$$S_i = \frac{\alpha_i F_i}{\sum \alpha_i F_i} \quad (i= \text{CO}, \text{CO}_2 \text{ y } \text{CH}_4) \quad (\text{Ecuación VI.5})$$

Como en nuestro caso los productos gaseosos son CO, CO₂ y CH₄, la ecuación queda:

$$S_i = \frac{F_i}{F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CH}_4}} \quad (\text{Ecuación VI.6})$$

Para definir la selectividad y el rendimiento hacia H₂ definimos un factor estequiométrico de reformado (R=13) que es la cantidad máxima de moles de H₂ que se pueden producir por mol de sorbitol, y una relación de reformado (RR = 13/6) que es la relación de moles de H₂ producidos/moles de C en fase gas en condiciones de máxima producción de H₂ según la Reacción V.1. La selectividad a H₂ se calcula según la siguiente ecuación:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{1}{RR} \quad (\text{Ecuación VI.7})$$

El rendimiento H₂ (η_{H_2} , moles de H₂ producidos /moles de glicerol alimentados) se calcula según:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_S^0} \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{Ecuación VI.8})$$

La forma de definir estos parámetros está ampliamente aceptada en la bibliografía relacionada con el tema [1,2].

La productividad de H₂ (Pr_{H₂}, mmol de H₂/h g_{cat}) se define como la cantidad de H₂ que se produce por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo [4,5] y es un

parámetro importante en el diseño de este tipo de procesos. La productividad se calcula según la siguiente ecuación:

$$Pr_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{m_{cat}} \quad (\text{Ecuación VI.9})$$

donde F_{H_2} es el caudal de H_2 a la salida del reactor en mmol/h y m_{cat} es la masa del catalizador.

VI.2. Selección y Preparación de catalizadores.

Los catalizadores eficaces para el reformado de hidrocarburos oxigenados con más de dos carbonos en su cadena son aquellos basados en los metales del Grupo VIII, ya que estos en general muestran mayor actividad para la ruptura de enlaces C–C [6]. En condiciones de temperatura y presión similares a las empleadas en este trabajo sólo el Pt y el Pd mostraron selectividad relativamente alta hacia la producción de H_2 , aunque Pd fue menos activo [7]. Se ha informado que Pt es el metal más activo y selectivo en reformado de distintos hidrocarburos oxigenados, debido a que promueve las reacciones de deshidrogenación y decarbonilación que según el esquema propuesto (Fig. VI.1) constituyen el camino de reacción hacia la formación de productos gaseosos; también promueve eficientemente la reacción WGS eliminando el CO adsorbido y generando más H_2 [8]. Por otra parte, una amplia variedad de sólidos fueron utilizados como soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, TiO_2 y ZrO_2) en APR de compuestos oxigenados derivados de biomasa (etilenglicol [6], glicerol [1], sorbitol [9], etc). Por estos motivos, se seleccionó al Pt para utilizarlo como el componente metálico de nuestros catalizadores con el objetivo de estudiar la influencia de la carga metálica en la producción selectiva de H_2 . Además, se

decidió soportar el Pt sobre SiO₂, debido a que es un soporte inerte [10] y Al₂O₃ que es un soporte más resistente a las condiciones de reacción.

VI.2.1. Caracterización de los soportes utilizados.

Los óxidos utilizados fueron SiO₂ y Al₂O₃; la marca y purezas de estos soportes están detalladas en el Capítulo III. A continuación se describen las principales características fisicoquímicas de los soportes, luego de someterlos a un tratamiento de estabilización térmica a 773 K.

VI.2.1.1. Determinación del área superficial específica de soportes.

La superficie específica de los soportes se obtuvo por fisisorción de N₂ a 77 K por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [11]. En ambos casos se obtuvieron isotermas tipo IV que corresponden, según la clasificación original del método, a sólidos mesoporosos. Los valores de superficie específica y de densidad de sitios ácidos se informan en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. Caracterización de catalizadores

Soporte	S _{BET} (m ² /g)
Al ₂ O ₃	227
SiO ₂	245

VI.2.1.2. Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD de NH₃).

Se investigó la densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales de los soportes por desorción de amoníaco a temperatura programada. En la Figura VI.2 se presentan los perfiles obtenidos bajo las condiciones descritas en el Capítulo III, representados como velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo. A partir de las áreas bajo las curvas se determinó la densidad específica de sitios ácidos (expresada como μmoles de amoníaco por gramo de muestra).

La muestra de Al₂O₃ mostró desorción de amoníaco desde 450 K hasta 800 K, con máximo a 700 K con un total de 118 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$. El perfil de SiO₂ no muestra desorción de amoníaco, dando cuenta de una muy baja (casi nula) concentración y fuerza de sitios ácidos en este soporte.

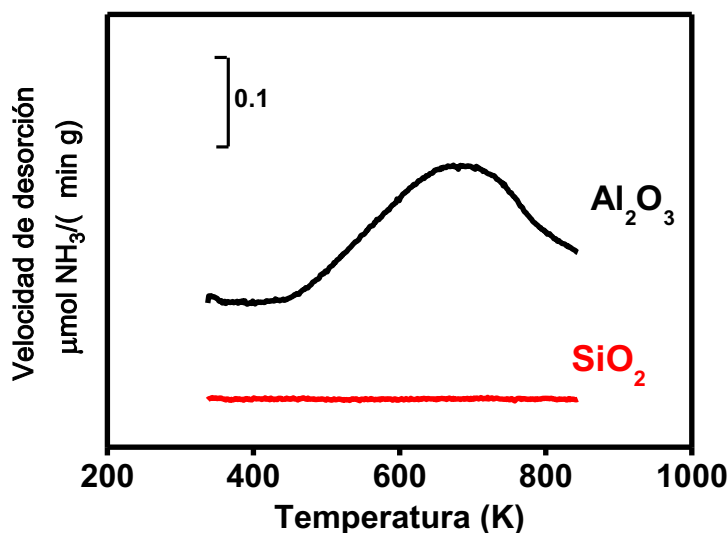


Figura VI.2: Perfiles de TPD de NH₃ preadsorbido a 373 K (velocidad de calentamiento=10K/min, F_v = 60ml/min). Evolución de NH₃ seguida por espectroscopía de masas.

VI.2.1.3. Espectro infrarrojo de piridina adsorbida.

Los óxidos ácidos presentan en su superficie centros próticos (ácido de Brønsted) y no próticos (ácido de Lewis). Los sitios de Brønsted pueden donar protones de la superficie, mientras que los sitios de Lewis aceptan pares libres de electrones. La alúmina cuando se deshidroxila parcialmente deja átomos de Al deficientes de electrones y éstos actúan como ácidos de Lewis [12].

A fin de determinar la naturaleza de los sitios ácidos superficiales presentes en γ -Al₂O₃, se aplicó la técnica de espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. La técnica fue explicada en detalles en el Capítulo III. La presencia de una señal a 1540 cm⁻¹ se origina por la vibración de enlaces de interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted. A su vez, la aparición de una banda próxima a 1450 cm⁻¹ se atribuye al enlace coordinativo de la piridina sobre sitios ácidos de Lewis. Sobre la base de estas consideraciones, el análisis de los espectros IR de piridina adsorbida obtenidos luego de evacuación a diferentes temperaturas (303 y 373 K), permite obtener información acerca del tipo y relación cuantitativa de sitios ácidos presentes en las muestras.

La Figura VI.3 muestra, para γ -Al₂O₃, los espectros FTIR obtenidos luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 303 y 373 K, respectivamente. El espectro obtenido luego de la evacuación a 303 K presenta bandas de absorción anchas, características de la presencia de piridina fisisorbida, debido a la interacción puente de hidrógeno con grupos OH superficiales débilmente ácidos. Estas bandas (1446 y 1590 cm⁻¹) son eliminadas por evacuación a 373 K, y así el espectro FTIR resultante presenta picos de

absorción bien definidos. Por esta razón se adoptó el espectro de piridina adsorbida luego de evacuación a 373 K para caracterizar la acidez de la muestra.

En el espectro de FTIR de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, evacuada a 373 K (Figura VI.3b), sólo se detecta la banda de absorción a 1450 cm^{-1} , indicando la presencia de sitios de Lewis exclusivamente en esta muestra. Por su parte SiO_2 presenta acidez de ningún tipo.

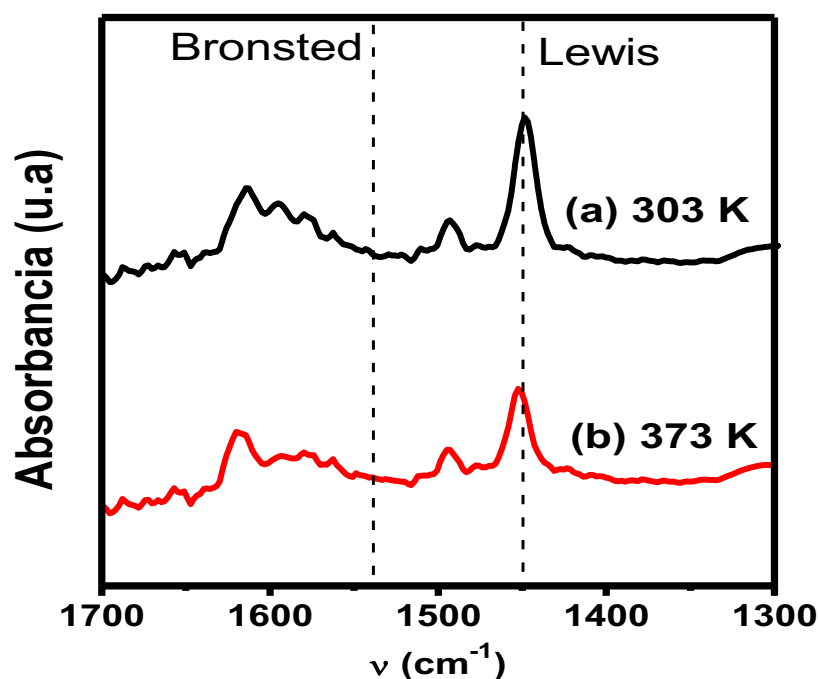


Figura VI.3: Espectros infrarrojos para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la región de vibración de la piridina adsorbida ($1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). Piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 303 y 373 K. Las líneas punteadas muestran las posiciones correspondientes a la adsorción de piridina sobre sitios ácidos de Lewis o Brønsted.

VI.2.2. Preparación de catalizadores.

Se prepararon cuatro catalizadores de Pt soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cyanamid Ketjen CK300) con distintos contenidos de Pt (entre 0.30 y 2.77% p/p) y un catalizador de Pt(0.50 % p/p) sobre SiO_2 (Grace G62). Se empleó la técnica de impregnación a humedad

incipiente utilizando una solución de nitrato de tetraminplatino ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, Alfa). En el Capítulo V (secciones V.2.1.1.a y V.2.1.1.b) se describió en detalle el método de impregnación a humedad incipiente, acondicionamiento de los soportes empleados y tratamientos térmicos de los catalizadores preparados. Para los catalizadores de menor carga metálica (0.30 y 0.57%) se empleó una solución conteniendo 5 mg de Pt/ml solución mientras que para los de mayor carga (1.50 y 2.77%) se utilizó una solución con 25 mg Pt/ml solución. En la Tabla VI.2 se muestran los cálculos efectuados para llevar a cabo la preparación de los catalizadores (parámetros C_p , m , V_M , V_T , m_p , V y V_{agua} definidos en Capitulo V sección V.2.1.1.b).

Tabla VI.2. Cálculos para preparación de catalizadores

Catalizador	C_p (%)	m (g)	V_M (ml)	V_T (ml)	m_p (mg)	V (ml)	V_{agua} (ml)
Pt(0.30% p/p)/Al₂O₃	0.30	10	1.07	10.7	30	6.0	4.7
Pt(0.57% p/p)/Al₂O₃	0.57	10	1.07	10.7	57	10.7	-
Pt(1.50% p/p)/Al₂O₃	1.50	10	1.07	10.7	150	6.0	4.7
Pt(2.77% p/p)/Al₂O₃	2.77	10	1.07	10.7	277	10.7	-
Pt(0.50% p/p)/SiO₂	0.50	10	1.10	11.0	50	10.0	1.0

VI.3. Caracterización de catalizadores

VI.3.1. Determinación del área superficial específica y dispersión metálica.

La superficie específica de los catalizadores y soportes se obtuvo por fisisorción de N_2 a 77 K por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La dispersión del Pt (D_{Pt}) se determinó por quimisorción selectiva de H_2 tal cual se explicó en el Capítulo III.

Los valores de superficies específicas, determinadas por el método BET (S_{BET}) y de dispersión de Pt (D_{Pt}) en los catalizadores preparados se informan en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3. Caracterización de los catalizadores

Catalizador	% Pt	D_{Pt}(%)	S_{BET} (m^2/g)
Pt(0.30)/Al₂O₃	0.30	63	217
Pt(0.57)/Al₂O₃	0.57	56	223
Pt(1.50)/Al₂O₃	1.50	67	206
Pt(2.77)/Al₂O₃	2.77	54	209
Pt(0.50)/SiO₂	0.50	38	240

El catalizador Pt(0.50)/SiO₂ presentó mayor superficie específica (240 m^2/g) mientras que los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ mostraron valores entre 206 y 223 m^2/g . Como muestra la Tabla VI.3, el procedimiento de impregnación a humedad incipiente no modifica en forma significativa los valores de área superficial del soporte (Al₂O₃ = 227 m^2/g y SiO₂ = 245 m^2/g); por lo tanto podemos inferir que la impregnación de Pt no produce cambios en las propiedades texturales de los soportes empleados. La dispersión metálica (D_{Pt}) fue más elevada cuando el Pt se depositó sobre Al₂O₃ (entre 54 y 67%) que cuando se utilizó SiO₂ como soporte (38%).

VI.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).

La estructura cristalina de las muestras se analizó por Difracción de Rayos X. En la Figura VI.4 se muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras Pt(1.50)/Al₂O₃ y Pt(2.77)/Al₂O₃ los cuales fueron seleccionados por ser los de mayor contenido de Pt de la serie de catalizadores preparados y se comparan con el difractograma que se obtuvo para el soporte.

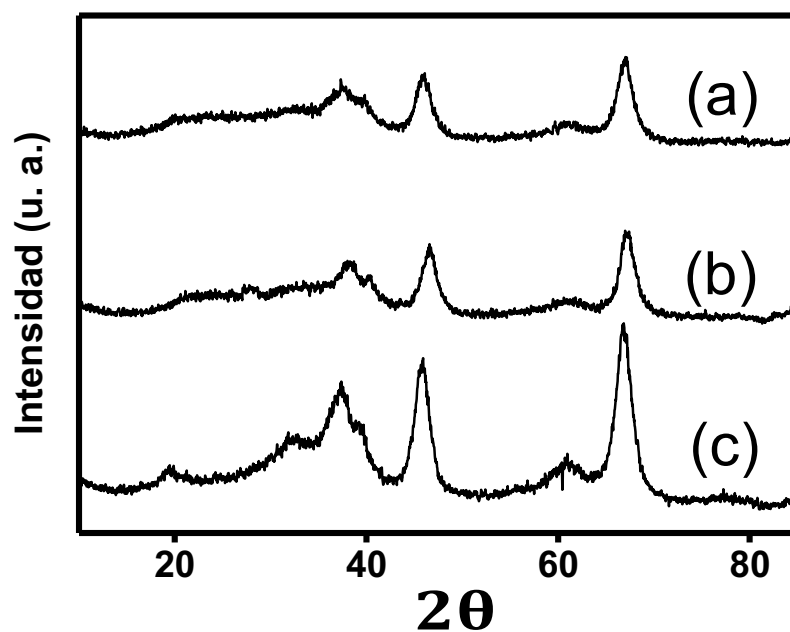


Figura VI.4. Difractogramas de Rayos X de Pt(2.77)/Al₂O₃ (a), Pt(1.50)/Al₂O₃(b) y Al₂O₃(c)

Los difractogramas mostraron sólo los picos correspondientes a la Al₂O₃ [13]; no se detectó ninguna fase de Pt, lo que sugiere que el metal se encuentra bien disperso sobre el soporte, lo cual está de acuerdo con los resultados de D_{Pt} presentados anteriormente

VI.4. Ensayos de actividad catalítica.

VI.4.1. Comparación de distintos catalizadores en APR de sorbitol.

Los catalizadores preparados fueron utilizados en la reacción de APR de sorbitol, la cual se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo. Las condiciones elegidas con el propósito de evaluar la actividad catalítica fueron:

- Presión: 29.3 bar
- Temperatura: 498 K
- Alimentación: solución acuosa de sorbitol al 1 % en peso
- Masa catalizador = 0.1 g
- WHSV=1.2 h⁻¹

Se tomaron muestras periódicamente, tanto de la fase gas como del condensado y se analizaron tal cual se explicó en el Capítulo III (sección III.5.2). En la Figura VI.5 se grafica la conversión total de sorbitol (X_s), conversión a productos gaseosos (X_S^G), conversión a productos líquidos (X_S^L) y selectividad a H₂ en función del tiempo de reacción para APR empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃ de distinto contenido metálico (entre 0.30 y 2.77%).

La evolución de los diferentes parámetros con respecto al tiempo de reacción mostró que existe un tiempo de alrededor de 100 min que es lo que demora el sistema en alcanzar un estado estacionario. Luego de ese período inicial las conversiones y la selectividad se mantienen constantes a través del tiempo hasta el final de la reacción. Este comportamiento es el que mostraron todas las reacciones, por lo tanto en adelante se informarán los valores promedio obtenidos cuando el sistema alcanza el estado estacionario.

En la Figura VI.5 se observa que una proporción importante (entre 24 y 34 %) de sorbitol se convirtió en productos condensables lo cual disminuye la conversión a

productos gaseosos. Sin embargo estos valores de conversión a productos líquidos son menores a los obtenidos por otros autores a igual velocidad espacial [2,3]. La determinación de acidez tipo Lewis de la alúmina que presentamos en este capítulo nos permite inferir que este tipo de sitios ácidos promueven reacciones de deshidratación que es el primer paso para la formación de productos líquidos (ver Figura VI.1). Como se puede ver en el esquema de reacción, las deshidrataciones son seguidas por hidrogenaciones que son catalizadas por el sitio metálico y que consumen parte del H_2 producido, lo cual repercute en una caída en el rendimiento de H_2 que es el producto de interés.

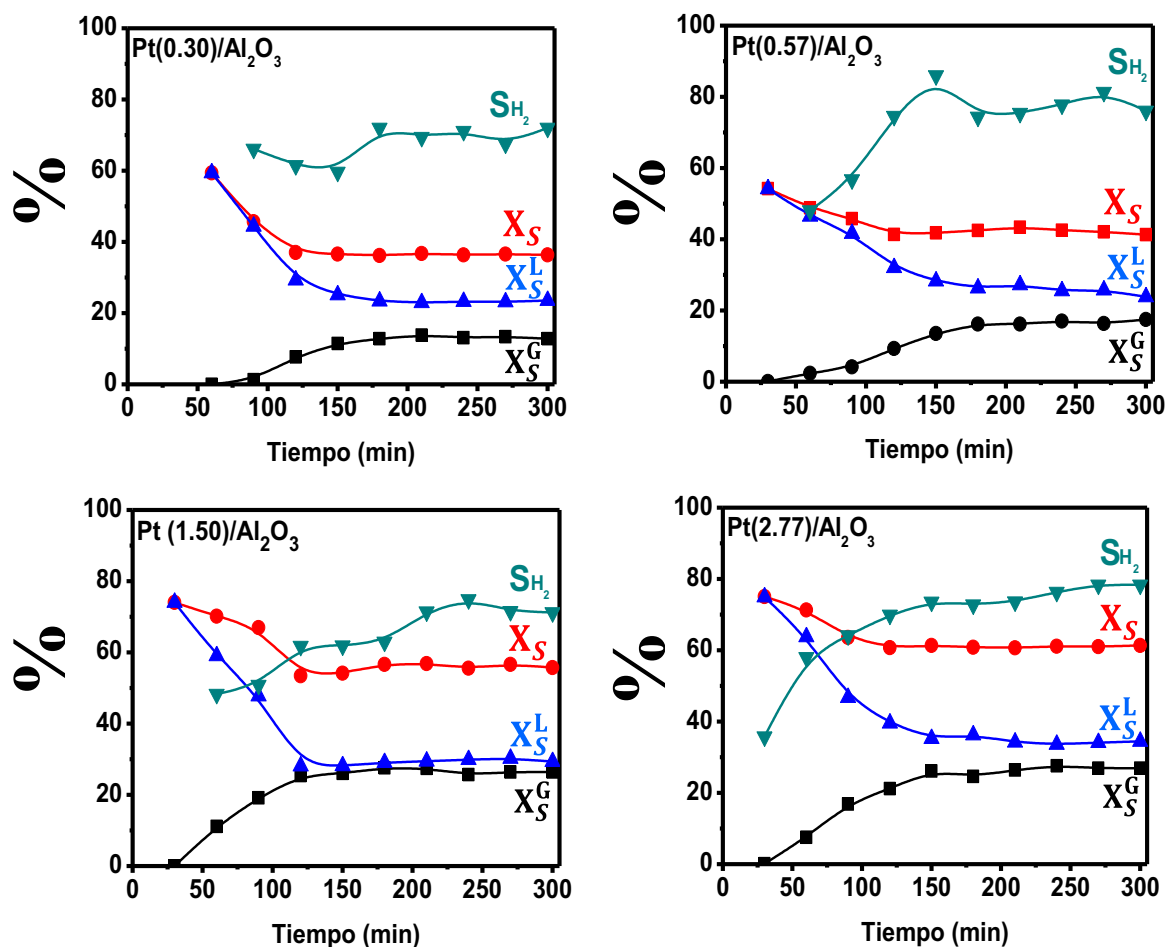


Figura VI.5. Conversión total (X_S), a productos gaseosos (X_S^G) y a productos líquidos (X_S^L) y selectividad a H_2 (S_{H_2}) en función del tiempo de reacción para APR de sorbitol [T=498 K, P=29.3 bar, WHSV=1.2 h^{-1} ; m_{cat} =0.1 g; Alim.: sorbitol 1% p/p]

La reacción de reformado en fase acuosa de sorbitol también se estudió empleando el catalizador Pt(0.50)/SiO₂; tal como mostró la caracterización por TPD de NH₃ (Figura VI.2), la sílice utilizada posee acidez casi nula. En la Tabla VI.4 se muestran los resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol obtenidos con este catalizador y con Pt(0.57)/Al₂O₃, luego de 5 h de reacción.

Tabla VI.4. Actividad catalítica en APR de sorbitol.

Catalizador	X _s (%)	X _S ^G (%)	X _S ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
Pt(0.50)/ SiO ₂	5.0	3.6	1.4	100	3.6
Pt(0.57)/Al ₂ O ₃	90	40	50	70	28

[T=498K; P=29.3 bar; m_{cat}= 0.25 g; WHSV=0.6 h⁻¹ Alim.: sorbitol 1% p/p]

Analizando los datos presentados se ve que Pt(0.50)/SiO₂ fue muy selectivo hacia la producción de H₂ (100%) comparado con Pt(0.57)/Al₂O₃ (70%); sin embargo Pt(0.50)/SiO₂ mostró muy poca actividad (X_S=5 %; X_S^G=3.6%) mientras que Pt(0.57)/Al₂O₃ fue mucho más activo (X_S=90%; X_S^G=40%). Siendo la carga metálica de los catalizadores similares, la diferencia de comportamiento se atribuyó al soporte empleado.

Se analizó la superficie específica BET (S_{BET}) de Pt(0.50)/SiO₂ y Pt(0.57)/Al₂O₃ utilizados durante 5 h de reacción con el fin de evaluar si las condiciones de temperatura, presión y pH (5.5) tienen algún efecto sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Para esto, el catalizador luego de la reacción se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 353 K y luego se determinó la superficie BET. En la Tabla VI.5 se muestran los valores de superficie específica de los catalizadores usados en reacción junto a los de los catalizadores frescos y de los soportes correspondientes.

Tabla VI.5. Superficie específica de soportes y catalizadores

Catalizador	S _{BET} soporte (m ² /g)	S _{BET} catalizador (m ² /g)	S _{BET} catalizador usado en reacción ¹ (m ² /g)
Pt(0.50)/SiO ₂	245	240	114
Pt(0.57)/Al ₂ O ₃	227	223	195

¹[T=498K; P=29.3 bar; m_{cat}= 0.25 g; WHSV=0.6 h⁻¹ Alim.: sorbitol 1% p/p tiempo de reacción=5 h]

Se observó que la S_{BET} de Pt(0.57)/Al₂O₃ utilizado en reacción no varió significativamente con respecto al catalizador fresco y al soporte sin impregnar, lo que indica que el catalizador es estable durante la reacción. Otros autores han reportado una transición parcial de fases de γ - Al₂O₃ a bohemita, con una pérdida superficie específica, en condiciones de temperatura y presión similares a las de este trabajo [14,15]. Sin embargo para el caso de Pt(0.50)/SiO₂ se detectó una drástica disminución de la superficie específica lo cual sugiere que el SiO₂ se degrada o se disuelve en las condiciones de reacción [16] y por lo tanto no estabiliza el Pt que es el componente activo. Esto explica la baja actividad catalítica obtenida con este catalizador.

VI.4.2. Influencia de la velocidad espacial en la producción de H₂ mediante APR de sorbitol.

El efecto de la velocidad espacial sobre la producción selectiva de H₂ se estudió utilizando los cuatro catalizadores de Pt/Al₂O₃ preparados. La velocidad espacial (WHSV, h⁻¹) es una medida de la cantidad de reactivo que pasa por el reactor, en relación a la masa de catalizador, por unidad de tiempo y es un parámetro importante en el diseño de reactores continuos. La velocidad espacial se calcula según [17]:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{F_S^0 M_S}{m_{\text{cat}}} \quad (\text{Ecuación VI.10})$$

Donde:

F_S^0 = caudal molar de sorbitol a la entrada del reactor (mol/h)

M_S = masa molar del sorbitol (g/mol)

m_{cat} = masa de catalizador (g)

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo a velocidades espaciales de 0.6, 1.2, 1.8 y 2.4 h⁻¹ con los cuatro catalizadores. Todos los ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción que se detallan a continuación:

- Presión: 29.3 bar
- Temperatura: 498 K
- Alimentación: solución acuosa de sorbitol al 1 % en peso
- Masa catalizador: 0.1 g

En la Tablas VI.6-9 se muestran los resultados de conversión total de sorbitol (X_S), conversión a productos gaseosos (X_S^G), conversión a productos líquidos (X_S^L), rendimiento a H₂ (η_{H_2}) y selectividad hacia H₂ (S_{H_2}) obtenidos a distintas velocidades espaciales utilizando Pt/Al₂O₃ con distintas cargas metálicas (entre 0.30 y 2.77%) como catalizador en APR de sorbitol.

Tabla VI.6. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol con Pt(0.30)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(0.30)/Al ₂ O ₃				
	X_S (%)	X_S^G (%)	X_S^L (%)	S_{H_2} (%)	η_{H_2} (%)
0.6	80	21	59	86	18
1.2	36	12	24	72	8
1.8	24	8.7	15	71	6.2
2.4	5.3	4.5	0.8	82	3.7

La Tabla VI.6 muestra los resultados de actividad catalítica del reformado en fase acuosa de sorbitol empleando Pt(0.30)/Al₂O₃. Se observa que la conversión de sorbitol (X_S) disminuye cuando aumenta la velocidad espacial, desde 80% (a WHSV= 0.6 h⁻¹) hasta 5.3% (a WHSV= 2.4 h⁻¹), la conversión a productos gaseosos también disminuyó desde 21% hasta 4.5% (a velocidades espaciales de 0.6 h⁻¹ y 2.4 h⁻¹ respectivamente), mientras que la conversión a productos líquidos fue la que se redujo más notablemente con el aumento de velocidad espacial desde 59% a 0.8% (a 0.6 h⁻¹ y 2.4 h⁻¹ respectivamente). La selectividad a H₂ varió entre 71 % (a 1.8 h⁻¹) y 86% (a 0.6 h⁻¹)

Tabla VI.7. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol con Pt(0.57)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(0.57)/Al ₂ O ₃				
	X _s (%)	X _S ^G (%)	X _S ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
0.6	90	40	50	70	28
1.2	43	17	26	80	13.5
1.8	33	13	20	80	10.5
2.4	10	7.6	2.4	98	7.5

En la Tabla VI.7 se presentan los resultados de APR de sorbitol con Pt(0.57)/Al₂O₃ como catalizador. Cualitativamente el desempeño catalítico es similar al descrito para Pt(0.30)/Al₂O₃. La conversión total de sorbitol cae con el aumento de velocidad espacial (90% a 0.6 h⁻¹ hasta 10% a 2.4 h⁻¹) al igual que la conversión a productos gaseosos (40% a 0.6 h⁻¹ hasta 7.6% a 2.4 h⁻¹) y la conversión a productos líquidos (50% a 0.6 h⁻¹ hasta 2.4% a 2.4 h⁻¹) que es la que muestra la disminución más importante. La S_{H₂} aumentó cuando la se incrementó WHSV desde 70% (a 0.6 h⁻¹) a 98% (a 2.4 h⁻¹).

Tabla VI.8. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol con Pt(1.50)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(1.50)/Al ₂ O ₃				
	X _s (%)	X _S ^G (%)	X _S ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
0.6	84	37	47	81	30
1.2	56	25	31	72	19
1.8	38	15	23	86	13
2.4	12	9	3	99	9

Los resultados de actividad catalítica obtenidos con Pt(1.50)/Al₂O₃ se muestran en la Tabla VI.8. La influencia del aumento de la velocidad espacial (WHSV) fue semejante a lo manifestado anteriormente para otros catalizadores. La conversión de sorbitol desciende a medida que se aumenta WHSV desde 84% (a 0.6 h⁻¹) hasta 12% (a 2.4 h⁻¹). La conversión a productos gaseosos mostró similar tendencia (de 37% a 0.6 h⁻¹ a 9% a 2.4 h⁻¹) al igual que la conversión a productos líquidos (de 47% a 0.6 h⁻¹ a 3% a 2.4 h⁻¹). Además, a velocidad espacial más alta (2.4 h⁻¹) se registró la selectividad mayor (99%).

Tabla VI.9. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol con Pt(2.77)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(2.77)/Al ₂ O ₃				
	X _s (%)	X _S ^G (%)	X _S ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
0.6	90	39	51	80	31
1.2	61	27	34	75	21
1.8	39	19	20	92	17
2.4	16	12	4	89	11

Como se ve en la Tabla VI.9, con Pt(2.77)/Al₂O₃ como catalizador, el efecto del aumento de la velocidad es parecido al que mostraron los demás catalizadores en cuanto a al descenso de X_s (de 90% a 0.6h⁻¹ a 16% a 2.4 h⁻¹), X_S^G(de 39% a 0.6h⁻¹ a 12% a 2.4 h⁻¹) y

X_S^L (de 51% a 0.6 h^{-1} a 4% a 2.4 h^{-1}), mientras que la selectividad a H_2 varió entre 75 (a 1.2 h^{-1}) y 89% (a 2.4 h^{-1}).

El aumento de la velocidad espacial fue acompañado, en todos los casos por una disminución en la conversión total (X_S) y en la conversión a productos gaseosos (X_S^G), lo cual es esperable debido a que el tiempo de contacto entre reactivo y catalizador disminuye. Li et al. observaron una tendencia similar en APR de sorbitol [18].

Cuando la velocidad espacial aumenta (2.4 h^{-1}), para todos los catalizadores, las conversiones totales de sorbitol y conversión a productos gaseosos disminuyen, sin embargo las conversiones a productos líquidos disminuyeron en mayor medida lo cual significa que a esa velocidad espacial (2.4 h^{-1}) una alta proporción del sorbitol convertido se transformó en productos gaseosos, que es lo intentamos favorecer en este trabajo. Además las selectividades a H_2 en estos ensayos fueron las más altas (entre 82 y 99%).

La selectividad a H_2 es relativamente alta en todos los casos (entre 70 y 100%). S_{H_2} disminuye cuando la conversión de sorbitol aumenta (al disminuir WHSV), la menor S_{H_2} registrada fue de 70% (a $\text{WHSV} = 0.6\text{ h}^{-1}$) con X_S de 90% mientras que los valores más altos de S_{H_2} (98 y 99%) fueron obtenidos a velocidad espacial de 2.4 h^{-1} cuando las conversiones totales de sorbitol fueron bajas (10 y 12% respectivamente). En el esquema de reacción propuesto (Figura VI.1) se observa que la vía de formación de productos condensables consta de deshidrataciones seguidas de hidrogenaciones sucesivas, las primeras catalizadas por sitios ácidos presentes en el soporte, las segundas catalizadas por sitios metálicos. Por lo tanto estos resultados reflejan que parte del H_2 producido se consume en reacciones laterales indeseables (hidrogenaciones) que forman productos

líquidos. En este sentido otros autores han reportado que la cantidad y naturaleza de los sitios ácidos del soporte influyen directamente en las selectividades y rendimiento a H_2 en APR [19,20,21,22,23].

Es muy grande la cantidad y variedad de productos que se obtienen en la fase líquida a la salida del reactor de APR de sorbitol, según la literatura [8, 9, 18], estos incluyen ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, alcanos, alcoholes, heterocíclicos entre muchos otros.

Con el objetivo de visualizar más claramente el efecto que tiene la velocidad espacial sobre el rendimiento a H_2 (η_{H_2}) en APR de sorbitol, se muestra la Figura VI.6, en la cual se grafican los resultados η_{H_2} obtenidos en función de la velocidad espacial para los catalizadores de Pt/ Al_2O_3 con distintos contenidos de metal.

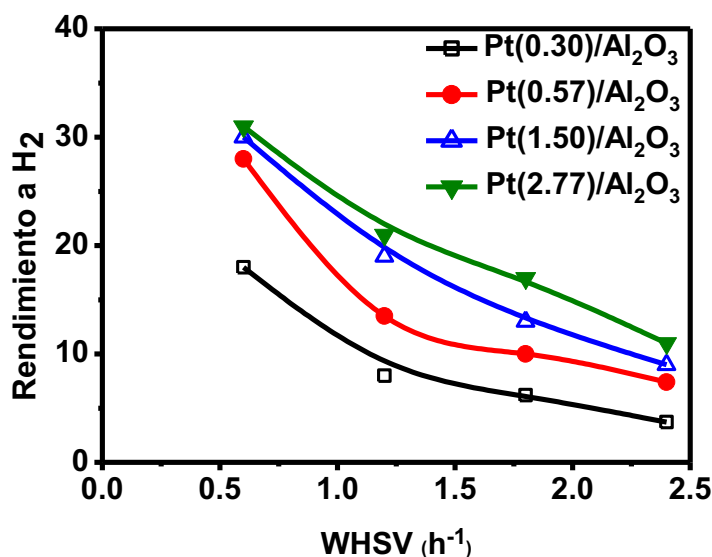


Figura VI.6. Rendimiento a H_2 (η_{H_2}) en APR de sorbitol con catalizadores de Pt/ Al_2O_3 en función de la velocidad espacial (WHSV)
[T=498K; P=29.3 bar; m_{cat} = 0.1 g; Alim.: sorbitol 1% p/p]

Se observa claramente que η_{H_2} crece al disminuir WHSV. Los rendimientos más altos obtenidos en APR de sorbitol fueron con los catalizadores Pt(1.50)/Al₂O₃ y Pt(2.77)/Al₂O₃ (30 y 31% respectivamente) a WHSV=0.6 h⁻¹. Estos valores son superiores a los informados por otros autores en la bibliografía para APR de sorbitol en similares condiciones de reacción (temperatura, presión y velocidad espacial) empleando un catalizador de Pt(5%)/Al₂O₃ y una solución acuosa de sorbitol al 10% como alimentación [2].

Si bien a baja velocidad espacial (0.6 h⁻¹) se obtuvieron rendimientos altos, en esas condiciones una importante proporción del sorbitol reaccionado se convierte en productos líquidos, lo cual es indeseable. Asimismo se observó que el contenido de Pt tiene una influencia fundamental en la producción selectiva de H₂ mediante el reformado en fase acuosa de sorbitol, ya que las mayores conversiones (X_S y X_S^G) fueron obtenidas con el catalizador de mayor carga de Pt.

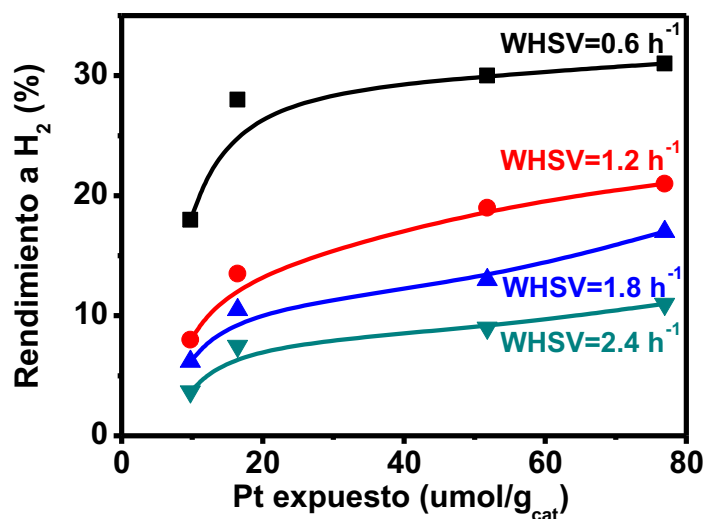


Figura VI.7. Rendimiento a H₂ (η_{H_2}) en APR de sorbitol con catalizadores de Pt/Al₂O₃ en función de la cantidad de Pt expuesto para distintas velocidades espaciales (WHSV)

[T=498K; P=29.3 bar; m_{cat}= 0.1 g; Alim.: sorbitol 1% p/p]

La Figura VI.7 muestra los datos de rendimiento a H_2 en función de la cantidad de metal expuesto ($\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$) para distintas velocidades espaciales. A bajas cantidades de Pt expuesto (entre 10 y 20 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$) se observa una pendiente mayor. La cantidad de sitios metálicos disponibles (Pt expuesto) tiene una influencia decisiva en el rendimiento de H_2 en APR de sorbitol, ya que a mayor cantidad de Pt expuesto, el rendimiento fue mayor para todas las velocidades espaciales.

VI.4.3. Análisis de la composición de la fase gas obtenida.

El efluente gaseoso del proceso de APR de sorbitol fue analizado on line mediante cromatografía gaseosa utilizando detectores TCD y FID. En la Figura VI.8 se muestra la evolución de la composición de la fase gas a la salida del reactor en función del tiempo de reacción para APR de sorbitol sobre $\text{Pt}(1.50)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

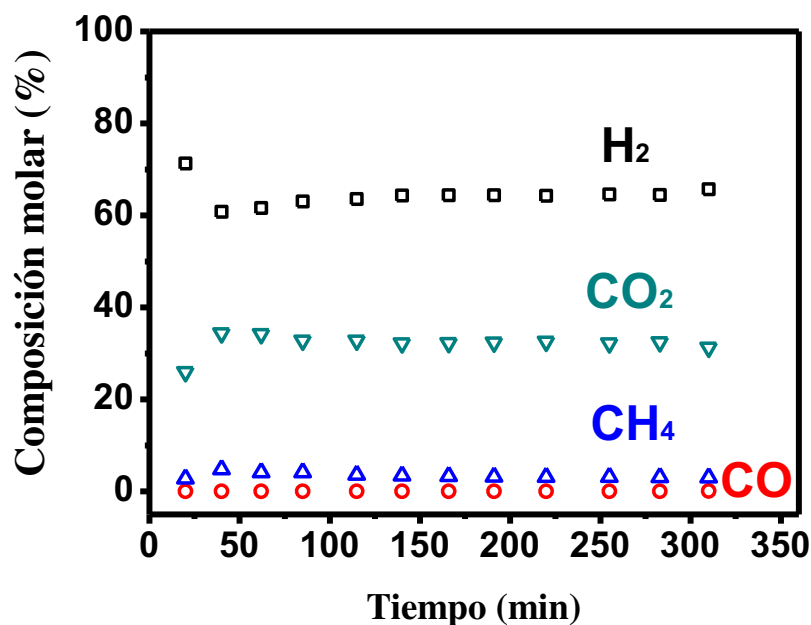


Figura VI.8. Composición molar de la fase gas en APR de sorbitol con $\text{Pt}(1.50)/\text{Al}_2\text{O}_3$
[$T=498\text{ K}$, $P=29.3\text{ bar}$, $\text{WHSV}=1.2\text{ h}^{-1}$; $m_{\text{cat}}=0.1\text{ g}$; Alim.: sorbitol 1% p/p]

Tal como se mencionó se observa que la reacción tiene un período de estabilización, tras lo cual alcanza un estado estacionario que se mantiene hasta el final de la operación (5 h). Este comportamiento fue similar para todos los catalizadores ensayados. Por lo tanto en la Tablas VI.10-13 se informan los valores de fracciones molares (% molar) promedio, medido en estado estacionario

Tabla VI.10. Composición de la fase gas para APR de sorbitol sobre Pt(0.30)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	63.9	0.4	5.2	30.5
1.2	60.9	0.6	4.0	34.5
1.8	60.5	0.2	4.7	34.6
2.4	63.8	0.2	5.2	30.8

Tabla VI.11. Composición de la fase gas para APR de sorbitol sobre Pt(0.57)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	61.5	0.9	5.1	32.5
1.2	62.8	0.1	5.3	31.8
1.8	63.2	0.6	4.8	31.4
2.4	63.7	0.1	5.3	30.9

Tabla VI.12. Composición de la fase gas para APR de sorbitol sobre Pt(1.50)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	63.7	0.0	3.5	32.8
1.2	60.4	0.3	3.6	35.7
1.8	64.7	0.1	3.5	31.7
2.4	68.0	0.1	3.8	28.1

Tabla VI.13. Composición de la fase gas para APR de sorbitol sobre Pt(2.77)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	69.4	0.1	3.2	27.3
1.2	61.8	0.2	3.2	34.8
1.8	60.1	0.7	3.7	35.5
2.4	67.1	0.1	3.8	29.0

Los datos presentados no revelan influencia alguna de la velocidad espacial (WHSV) ni del contenido de Pt en los catalizadores sobre la composición de la fase gaseosa. La concentración de CH₄ es baja (entre 3.2 y 5.3% molar) lo cual es esperable, ya que el Pt es poco activo en reacciones de metanación (Reacción VI.4 y Reacción VI.5) [24,25]. El principal componente en la fase gas es H₂ con valores de fracción molar entre 60 y 69 %; si tenemos en cuenta la estequiometría de la Reacción VI.1, la máxima fracción molar posible es 68.5%. Se observa que en todos los casos, el valor obtenido es muy cercano al ideal, obteniéndose un producto gaseoso rico en H₂ que es el producto de interés.

Es muy importante mencionar la baja concentración de CO que mostró la fase gas obtenida en APR de sorbitol (entre 0 y 0.9 % molar), lo cual es muy auspicioso ya que el CO es un contaminante que se debe eliminar cuando el H₂ se quiere utilizar en celdas de combustible (PEMFC) [26]. Esto se explica debido a que el equilibrio de la reacción de WGS (Reacción VI.3) está desplazado hacia los productos (CO₂ e H₂) en estas condiciones de reacción (T, P, exceso de agua) [27,28]. La reacción de WGS no solo es importante porque genera H₂ adicional a partir de sorbitol y agua sino también porque convierte CO, el cual si permanece adsorbido sobre el catalizador disminuye su actividad [29].

Cuando se empleó Pt(0.50)/SiO₂ se obtuvo una mezcla gaseosa de similar composición, con una concentración de 68 % molar de H₂ y 30 % de CO₂. La proporción de CH₄ fue menor (1.7 %) y no fue detectado CO.

VI.4.4. Estudio del efecto de la carga metálica sobre la productividad de H₂.

En la literatura se han informado resultados de producción de H₂ mediante APR de sorbitol utilizando catalizadores de Pt (entre 3 y 7% p/p) soportado [2,3,30]. Sin embargo, el efecto del contenido de Pt sobre la actividad y selectividad catalíticas no ha sido aún investigado; tampoco se ha establecido cuáles son las condiciones operativas requeridas para optimizar la producción de H₂. En esta sección se estudia el efecto del contenido de Pt en APR de sorbitol utilizando catalizadores de Pt/Al₂O₃.

La productividad de H₂ (Pr_{H₂}) fue definida en la Ecuación VI.9. Una forma alternativa de definirla es en función del rendimiento de H₂ (η_{H₂}) y la velocidad espacial (WHSV) según:

$$Pr_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{m_{cat}} = \eta_{H_2} \text{WHSV} \frac{13}{M_s} \quad (\text{Ecuación VI.11})$$

Donde M_s es la masa molar del sorbitol.

Esta ecuación refleja la posibilidad de que la productividad presente un máximo con respecto a la velocidad espacial ya que el rendimiento disminuye cuando aumenta la velocidad espacial. En la Figura VI.9 se grafica la productividad de H₂ en función de la velocidad espacial para cuatro catalizadores de Pt/Al₂O₃ con carga metálica entre 0.3 y 2.77%.

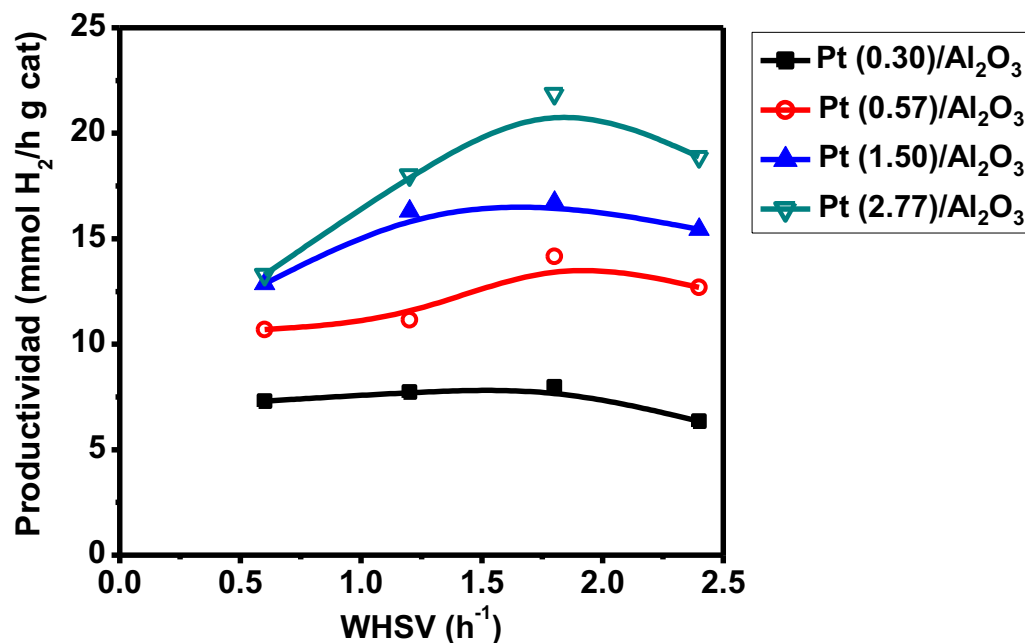


Figura VI.9. Productividad de H₂ (mmol/h g_{cat}) en función de la velocidad espacial durante APR de sorbitol con catalizadores de Pt/Al₂O₃ [T=498K; P=29.3 bar; m_{cat}= 0.1 g; Alim.: sorbitol 1% p/p]

Empleando Pt(0.30)/Al₂O₃ se obtuvo un valor máximo de productividad de 8 mmol/h g_{cat} cuando la reacción se llevó a cabo a WHSV = 1.8 h⁻¹, con velocidades espaciales menores (0.6 y 1.2 h⁻¹) la productividad fue similar (7.3 y 7.6 mmol/h g_{cat}) mientras que a velocidad espacial más alta (2.4 h⁻¹), la productividad (Pr_{H₂}) cayó a 6.4 mmol/h g_{cat}. Similar comportamiento mostró el catalizador Pt(0.57)/Al₂O₃ con valores de productividad de 10.7, 11.2, 14.2 y 12.7 mmol/h g_{cat} (a WHSV 0.6, 1.2, 1.8 y 2.4 h⁻¹ respectivamente). Pt(2.77)/Al₂O₃ presentó la misma tendencia, con un valor máximo de productividad de 17 mmol/h g_{cat} (a velocidad espacial de 1.8 h⁻¹). El máximo valor de productividad de la serie se registró utilizando Pt(1.50)/Al₂O₃ a velocidad espacial de 1.8 h⁻¹ con 22 mmol/h g_{cat}. Este valor de productividad es superior a los obtenidos por otros autores en APR de sorbitol en las mismas condiciones de temperatura y presión utilizando

catalizadores con mayor contenido de Pt (5%) y con menor dispersión metálica (29%) [2,3] a velocidades espaciales de 1.2 y 2.1 h⁻¹ (13.2 y 18 mmol/h g_{cat}). Asimismo empleando catalizadores bimetálicos de Ni(9.1%)-Pt(0.99%) se informaron valores de productividad notablemente más bajos (0.054 mmol/h g_{cat}) a WHSV de 6.2 h⁻¹, temperatura de 473 K, y presión de 20 bar [30], mientras que a temperatura y presión superiores (523 K y 45 bar) y velocidad espacial de 2 h⁻¹ con Pt(7%) sobre carbón mesoporoso se obtuvo una productividad de 40 mmol/h g_{cat} [31].

Los resultados presentados revelan que el contenido de Pt tiene un papel importante en la productividad de H₂ en APR de sorbitol. Los valores de productividad más altos se obtuvieron utilizando el catalizador con mayor carga metálica (2.77 %) para todas las velocidades espaciales ensayadas. A velocidad espacial de 1.8 h⁻¹ se observó que las curvas de productividad presentan un máximo para todos los catalizadores, lo cual indica que la velocidad espacial óptima para producir H₂ por reformado en fase acuosa de sorbitol sería 1.8 h⁻¹ en las condiciones de este trabajo.

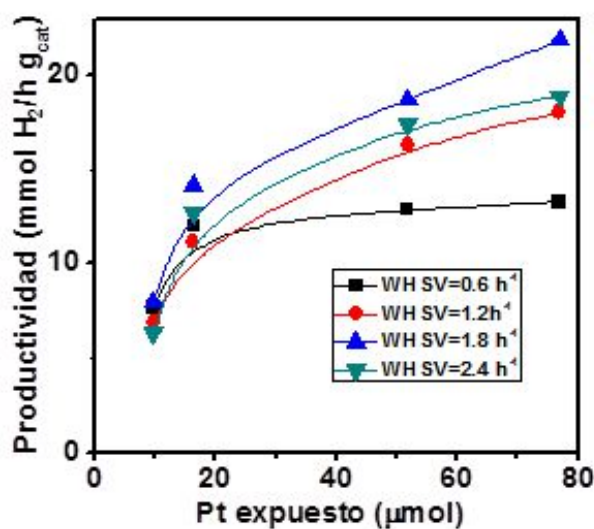


Figura VI.10. Productividad de H₂ (mmol/h g_{cat}) en función de la cantidad de Pt expuesto para APR de sorbitol 1% con catalizadores de Pt/ Al₂O₃ a diferentes velocidades espaciales [T=498K; P=29.3 bar; m_{cat}= 0.1 g; Alim.: sorbitol 1% p/p]

La Figura VI.10 muestra la productividad de H₂ (Pr_{H_2} , mmol/ h g_{cat}) en función de la cantidad de Pt expuesto. El análisis de la productividad obtenida en milimoles de H₂ por hora y por μ mol de Pt es interesante debido a que el Pt es el componente que define el costo del catalizador. Se observó una fuerte dependencia de la productividad la cual crece con el aumento de la concentración de Pt en superficie para todos los valores de velocidad espacial; la curva correspondiente a WHSV de 1.8 h⁻¹ (velocidad espacial óptima) es la que presenta mayor pendiente. Estos resultados sugieren que un incremento en la concentración de Pt superficial podría mejorar la productividad.

VI.4.5. Efecto de la concentración de sorbitol sobre la productividad de H₂.

Se realizaron experiencias utilizando el catalizador de Pt(2.77)/Al₂O₃ y variando la concentración de sorbitol en la alimentación entre 1 y 10 % en peso con el objetivo de analizar cómo afecta este parámetro a la productividad de H₂. En la Tabla VI.14 se muestran los resultados obtenidos en APR de sorbitol con soluciones de concentraciones 1, 5 y 10% en peso de sorbitol en agua, a un caudal total constante de 12 ml/h. En la segunda columna de la Tabla VI.14 se informan los valores de velocidad espacial (WHSV, h⁻¹) correspondientes.

Tabla VI.14. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol con Pt(2.77)/Al ₂ O ₃ variando la concentración de alimentación											
Concentración (% p/p)	WHSV (h ⁻¹)	X _s (%)	X _S ^G (%)	X _S ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)	Productividad (mmol H ₂ /h g _{cat})	Composición molar fase gas (%)			
								H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	1,2	61	27	34	75	21	18	61.8	0.2	3.2	34.8
5	6	30	8	22	72	5,7	24	60.7	0.1	3.0	36.3
10	12	21	5	16	67	3,4	29	59.1	0.2	2.2	38.5

En la Tabla VI.14 se observa que con el aumento de la concentración (y WHSV) se verifica una disminución de la conversión total de sorbitol (X_S), conversión a productos gaseosos (X_S^G), conversión a productos líquidos (X_S^L) y rendimiento a H_2 (η_{H_2}), lo cual es consistente con lo informado en la Sección 4.2 de este Capítulo. Los datos de la composición molar de la fase gas obtenida en APR de soluciones de diferentes concentraciones de sorbitol que se presentan también en la Tabla VI.14 muestran que para mayores concentraciones de alimentación se obtienen mezclas gaseosas con contenidos de H_2 levemente menores (61.8 y 59.1% para 1 y 10% de sorbitol en agua respectivamente).

Para visualizar más claramente la evolución de la productividad de H_2 con la variación de la concentración de sorbitol que se alimenta al reactor, en la Figura VI.11 se grafica la productividad de H_2 ($\text{mmol } H_2/\text{h } g_{\text{cat}}$) en función de la concentración de sorbitol. Se ve que la productividad crece cuando aumenta la concentración de reactivo.

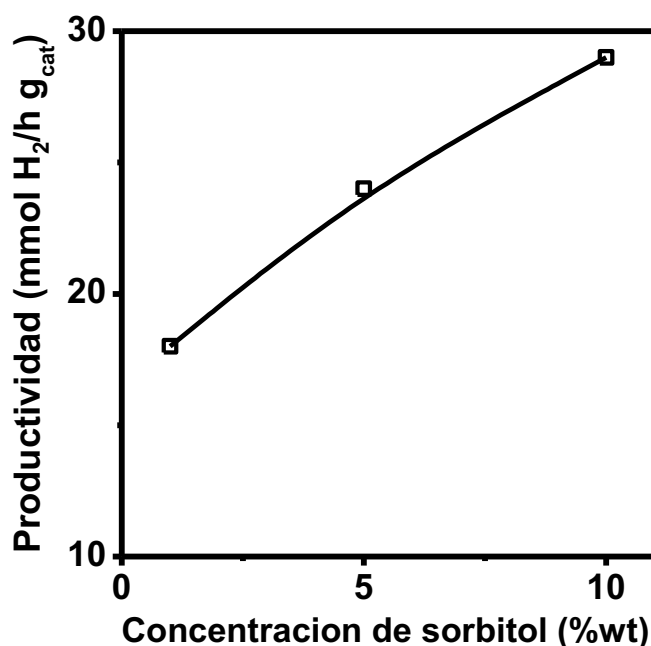


Figura VI.11. Productividad de H_2 ($\text{mmol}/\text{h } g_{\text{cat}}$) en función de la concentración de sorbitol en la alimentación empleando $\text{Pt}(2.77)/\text{Al}_2\text{O}_3$

[T=498K; P=29.3 bar; $m_{\text{cat}}=0.1$ g; Alim.: sorbitol 1% p/p]

Por otra parte se realizaron experiencias de APR de sorbitol con distintas concentraciones de alimentación manteniendo constante la velocidad espacial (WHSV) en 1.2 h^{-1} . El catalizador utilizado fue Pt(2.77)/Al₂O₃ y se alimentaron soluciones de sorbitol en agua de 1, 3.33 y 5% en peso. En la Tabla VI.15 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla VI.15. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol con Pt(2.77)/Al₂O₃ variando la concentración de alimentación

Concentración (% p/p)	X_s (%)	X_S^G (%)	X_S^L (%)	S_{H_2} (%)	η_{H_2} (%)	Productividad (mmol H ₂ /h g _{cat})
1	61	27	34	74	21.0	18
3.33	85	28	57	73	21.0	18
5	91	26	65	77	20.5	18

Los valores que se muestran en la Tabla VI.15 revelan que cuando se aumenta la concentración de reactivo (sorbitol) y se mantiene constante la velocidad espacial, la conversión total (X_s) crece desde 61 a 91 % (para 1 y 5% en peso respectivamente). Sin embargo este crecimiento se debe principalmente al aumento de la conversión a productos líquidos (X_S^L) que se eleva de 34 a 65 % (para 1 y 5% en peso respectivamente), ya que la conversión a productos gaseosos (X_S^G) se mantiene constante para todas las concentraciones ensayadas al igual que, la selectividad (S_{H_2}), el rendimiento (η_{H_2}) y la productividad.

Estos resultados muestran que es posible tratar en APR soluciones de diferentes concentraciones de sorbitol en agua para obtener H₂. Sin embargo para alimentaciones de concentraciones bajas (1%) es conveniente utilizar velocidades espaciales bajas (1.8 h^{-1}) debido a que como se mostró anteriormente, se presenta un máximo en la productividad de H₂ (22 mmol H₂/h g_{cat}) con conversión a productos líquidos (indeseables) de 20%. Asimismo cuando la concentración de la alimentación es más alta (10%) es más útil realizar

la reacción a WHSV mayores (12 h^{-1}) ya que se obtuvo, en estas condiciones, una productividad de $29 \text{ mmol H}_2/\text{h g}_{\text{cat}}$ con conversión a productos líquidos de 16%.

VI.5. Análisis del contenido de depósitos carbonosos de los catalizadores empleados en reacción.

Debido a que una posible causa de desactivación de los catalizadores es el bloqueo de los sitios activos por formación de depósitos carbonosos (coque), una serie de catalizadores empleados en reacción se sometieron a ensayos de Oxidación a Temperatura Programada (TPO, velocidad de calentamiento= 10 K/min) con el objeto de cuantificar los residuos carbonosos depositados en el sólido. Los perfiles de TPO obtenidos se muestran en la Figura VI.12.

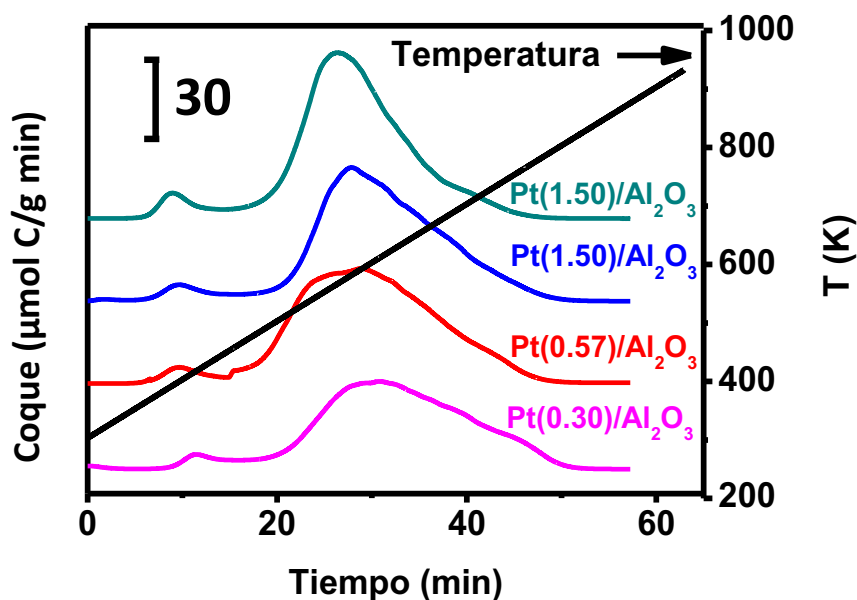


Figura VI.12. Perfiles de Oxidación a Temperatura programada de catalizadores utilizados en APR de Sorbitol 1 % (WHSV = 1.2 h^{-1})

Los perfiles obtenidos son similares para todas las muestras, con un pico principal de oxidación de los depósitos carbonosos alrededor de 600 K. El proceso de APR de sorbitol formó muy poco coque, menor a 1 %, en todos los catalizadores. Esto está de acuerdo con la ausencia de desactivación que se observó en todos los catalizadores.

La cuantificación de los depósitos carbonosos se realiza por integración de los perfiles de TPO obtenidos en función del tiempo. El coque depositado expresando como g C/100 g catalizador se informa en la Tabla VI.16.

Tabla VI.16. Contenido de coque luego de 5 h de reacción (APR de sorbitol)

Catalizador	Coque (% w/w)
Pt(0.30)/Al₂O₃	0.67
Pt(0.57)/Al₂O₃	0.92
Pt(1.50)/Al₂O₃	0.89
Pt(2.77)/Al₂O₃	0.96

Los resultados presentados indican que no hay efecto significativo del contenido de Pt sobre la cantidad de coque depositada sobre el catalizador durante el reformado en fase acuosa de sorbitol. Esto sugiere que en las condiciones de reacción las reacciones de formación de coque están desfavorecidas.

VI.6. Conclusiones.

El catalizador Pt/SiO₂ no es utilizable para el APR de sorbitol debido a no resiste las condiciones de temperatura presión y pH en las cuales se lleva a cabo la reacción, mientras que Pt/Al₂O₃ muestra buena estabilidad y no se desactiva durante la reacción. Además los catalizadores de Pt/Al₂O₃ forman muy poca cantidad de depósitos carbonosos (menos de 1% p/p).

Mediante APR de sorbitol, empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃, se obtiene un efluente gaseoso en el cual el componente principal es el H₂ con cantidades muy pequeñas de CO (menores a 0.9 %) y metano (menores a 5%) independientemente de la velocidad espacial empleada y del contenido metálico de los catalizadores.

La actividad de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ en el reformado de sorbitol en fase acuosa depende del contenido de platino. Empleando catalizadores con mayor carga de Pt (1.50 y 2.77 %) se alcanzan los valores más altos de conversión total y conversión a productos gaseosos. El rendimiento a H₂ aumenta cuando disminuye la velocidad espacial. Los catalizadores con mayor contenido de Pt muestran mejores rendimientos a H₂.

La productividad de H₂ en APR de 1% de sorbitol en agua empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃ aumenta con la carga metálica, ya que con Pt(2.77)/Al₂O₃ (22 mmol/h g_{cat}) se alcanza el máximo de productividad. Por otro lado cuando se incrementa la velocidad espacial la productividad de H₂ aumenta pasando por un máximo (velocidad espacial de 1.8 h⁻¹) lo cual nos indica que hay un valor óptimo de WHSV que maximiza la producción de H₂.

Finalmente para una velocidad espacial constante, la conversión a productos líquidos crece cuando aumenta la concentración de sorbitol en la solución alimentada, mientras la conversión a productos gaseosos, la selectividad a H₂, el rendimiento a H₂ y la productividad de H₂ permanecen constantes.

IV.7. Referencias

- [1] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [2] Kirilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Salmi, T.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. Yu. *Appl. Catal. A: General* 435-436 (2012) 172-180
- [3] Kirilin, A.; Warna, J.; Tokarev, A.; Murzin, D. Yu. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4580-4588
- [4] Rossetti, I.; Biffia, C.; Bianchi, C. L.; Nichele, V.; Signoretto, M.; Menegazzo, F.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A. *Appl. Catal. B: Environmental* 117-118 (2012) 384-396
- [5] Tjandra, S.; Anthony, R. G.; Akgerman, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2602-2607
- [6] Davda, R.R.; Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 171-186
- [7] Davda, R.R.; Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Appl. Catal. B: Environmental* 43 (2003) 13-26
- [8] Kunkes, E. L.; Simonetti, D. A.; West, R. M.; Serrano-Ruiz, J. C.; Gärtner, C. A.; Dumesic, J.A. *Science* 322 (2008) 417-421
- [9] Tokarev, A. V.; Krilin, A. V.; Murzina E. V.; Eränen, K.; Kustov, L. M.; Murzin, D. Yu.; Mikkola, J. P. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12642-12649
- [10] Sad, M. E.; Duarte, H. A.; Padró, C. L.; Apesteguía, C. R. *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 6097-6106
- [11] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319
- [12] Daniell, W.; Schubert, U.; Glöckler, R.; Meyer, A.; Noweck, K.; Knözinger, H. *Appl. Catal. A*, 196 (2000) 247-260.
- [13] Avila, M. S.; Vgnatti, C. I., Apesteguía, C. R.; Garetto, T. F. *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 52-59
- [14] Ravenelle, R. M.; Copeland, J. R.; Van Pelt, A. H.; Crittenden, J. C.; Sievers, C. *Top. Catal.* 55 (2012) 162-174
- [15] Luo, N.; Fu, X.; Cao, F.; Xiao, T.; Edwards, P. P. *Fuel* 87 (2008) 3483-3489

-
- [16] Shabaker, J. W.; Huber, G.W.;Davda, R.R.;Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Catal. Lett.* 88 (2003) 1-7.
- [17] Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering Second Edition*. John Wiley and Sons, Inc.New York, USA
- [18] Li, N.; Huber, G.W. *J. Catal.* 270 (2010) 48–59
- [19]Jiang, T.; Wang, T.; Maa, L.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhang, X. *Applied Energy* 90 (2012) 51-57
- [20] Ciftci, A.; Peng, B.; Jentys, A.;Lercher, J. A.; Hensen, E. J. M. *Appl. Catal. A: General* 431-432 (2012) 113-119.
- [21] James, O. O.; Maity, S.; Mesubi, M. A.; Ogunniran, K. O.; Siyanbola, T. O.; Sahub, S.; Chaubey, R. *Green Chem.* 13 (2011) 2272-2284
- [22] Murata, K.; Takahara, I.; Inaba, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* 93 (2008) 59–66
- [23] Chheda, J. N.; Huber, G.W.; Dumesic, J.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183
- [24] Vannice, M. A. *J. Catal.* 50 (1977) 228–236.
- [25] Shabaker, J. W.; Davda, R.R.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *J. Catal.* 215 (2003) 344–352
- [26] Murthy, M.; Esayian, M.; Lee, W.; Van Zee, J. W. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A29-A34
- [27] Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem.* 115 (2003) 4202 –4205
- [28] Rhodes, C.; Hutchings, G. J.; Ward, A. M. *Catalysis Today* 23 (1995) 43-58
- [29] Liu, J.; Sun, B.; Hu, J.; Pei, Y.; Li, H.; Qiao, M.; *J. Catal.* 274 (2010) 287–295
- [30] Tanksale, A.; Beltramini J. N.;Dumesic, J. A.; Lu, G. Q. *J. Catal.* 258 (2008) 366-377
- [31] Kim, T. W.; Kim, M. C.; Yang, Y. C.; Kim, Y. R.; Jeong, S. Y.; Kim, C. U. *Int. J. Hydrogen Energ.* (2015) In Press

CAPÍTULO VII

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE XILITOL

CAPÍTULO VII: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE XILITOL.

ÍNDICE

VII.1	Introducción.....	VII.1
VII.1.1	Reformado en fase acuosa de xilitol.....	VII.2
VII.1.2	Condiciones operativas.....	VII.4
VII.1.3	Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.....	VII.6
VII.2	Selección y Preparación de catalizadores.....	VII.8
VII.3	Ensayos de actividad catalítica.....	VII.9
VII.3.1	Experiencias de APR de xilitol con catalizadores de distinta carga metálica de larga duración.....	VII.9
VII.3.2	Influencia de la velocidad espacial en APR de xilitol.....	VII.11
VII.3.3	Análisis de la composición de la fase gas obtenida.....	VII.19
VII.3.4	Análisis de la fase líquida obtenida en APR de xilitol.....	VII.23
VII.3.5	Estudio del efecto de la carga de Pt sobre la productividad de H ₂	VII.26
VII.3.6	APR de soluciones con distintas concentraciones de xilitol.....	VII.30
VII.4	Comparación de productividad entre reformado con vapor de agua y APR.....	VII.32
VII.5	Conclusiones.....	VII.34
VII.6	Referencias.....	VII.36

CAPÍTULO VII: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) DE XILITOL.

VII.1.Introducción.

La biomasa lignocelulósica está constituida, en general, por tres polímeros estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa constituye aproximadamente entre 20 y 30% de la biomasa y consiste en un grupo heterogéneo de polisacáridos ramificados (copolímeros de monómeros de glucosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa, y ácido glucurónico). El alto contenido de xilanos en la hemicelulosa hace que esta fuente sea atractiva para la obtención de xilosa y luego, mediante hidrogenación de este azúcar, producir xilitol [1]. Tal como ya se ha mencionado es el objetivo de esta tesis evaluar la producción de H_2 para ser utilizado como combustible a partir de derivados de biomasa.

En este Capítulo se estudiará el reformado en fase acuosa (APR) de xilitol con el objetivo de obtener H_2 y tratando de lograr altas productividades. Se evaluará la influencia del contenido de metal en catalizadores basados en Pt sobre la producción de H_2 . En la bibliografía se ha reportado el empleo de catalizadores con alto contenido de Pt (entre 3 y 7%), pero aún no se ha realizado un estudio pormenorizado del efecto que puede tener la variación de la carga metálica sobre la actividad del catalizador. Por otro lado, Al_2O_3 ha mostrado ser un soporte relativamente estable en las condiciones de reacción tal como se discutió en el Capítulo VI, no obstante la presencia de sitios ácidos de naturaleza Lewis en este sólido es perjudicial para el proceso.

VII.1.1. Reformado en fase acuosa de xilitol.

El proceso de reformado de xilitol involucra una serie de reacciones (Reacciones VII-1 a VII-5) similares a las descritas para el caso de sorbitol, en primer ocurre la descomposición del xilitol que se muestra en la Reacción VII.1:



Luego el CO reacciona con agua a través de la reacción de WGS para producir CO₂ e H₂ según:



Estos dos procesos sumados nos dan el reformado de xilitol, el cual se esquematiza en la Figura VII.1 y en la Reacción VII.3:



Asimismo pueden ocurrir reacciones no deseadas como la metanación de CO y CO₂:



Durante el proceso de APR pueden ocurrir otras reacciones a partir de xilitol, tales como deshidrataciones, deshidrogenaciones, etc. que forman productos intermedios, en su mayoría condensables y que a su vez pueden reaccionar originando tanto productos

gaseosos como líquidos en un entramado complejo de reacciones catalíticas. Kirilin et al. propusieron un esquema de reacción para APR de xilitol empleando catalizadores basados en Pt [2] según el cual el xilitol puede reaccionar mediante dos caminos principales: uno que se inicia con una deshidrogenación y conduce mayoritariamente hacia productos gaseosos y es el que se muestra en Figura VII.1 y el otro que se inicia con la una deshidratación y forma principalmente productos líquidos. La primera vía es la que nos interesa favorecer y tal como se observa se puede llegar a obtener 11 moléculas de H₂ por cada molécula de xilitol en condiciones ideales. Según este mecanismo, inicialmente el xilitol se deshidrogena, esta deshidrogenación, favorecida por la presencia de sitios metálicos, provoca la formación de un carbonilo terminal que puede decarbonilar con la consiguiente pérdida de un átomo de C manteniendo la relación de átomos de C/O que es 1.

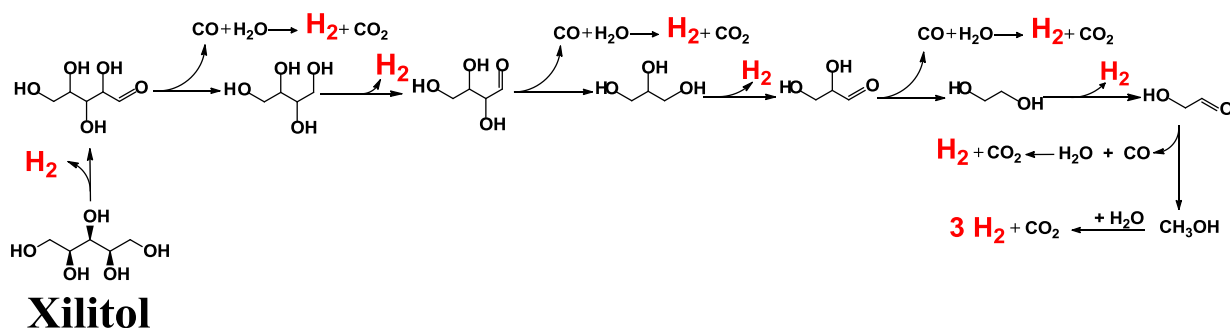


Figura VII.1. Esquema de formación de productos gaseosos en APR de xilitol.

Por otro lado aparece una segunda vía que se inicia con una reacción de deshidratación (catalizada por sitios ácidos) y mediante la cual se originan principalmente productos en la fase líquida. Un esquema de la formación de productos líquidos durante APR de xilitol se muestra en la Figura VII.2 [3]. En este esquema se puede ver que la deshidratación, provoca la formación de un grupo carbonilo no terminal que mediante una subsecuente hidrogenación permite la remoción de átomo de O sin reducir el número de

átomos de C. Numerosos compuestos se pueden formar a partir de xilitol en APR, tales como hidrocarburos (pentano), alcoholes (1-propanol, 1-pentanol, 1-butanol), cetonas (2-pentanona, 2-butanona), ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido pentanoico).

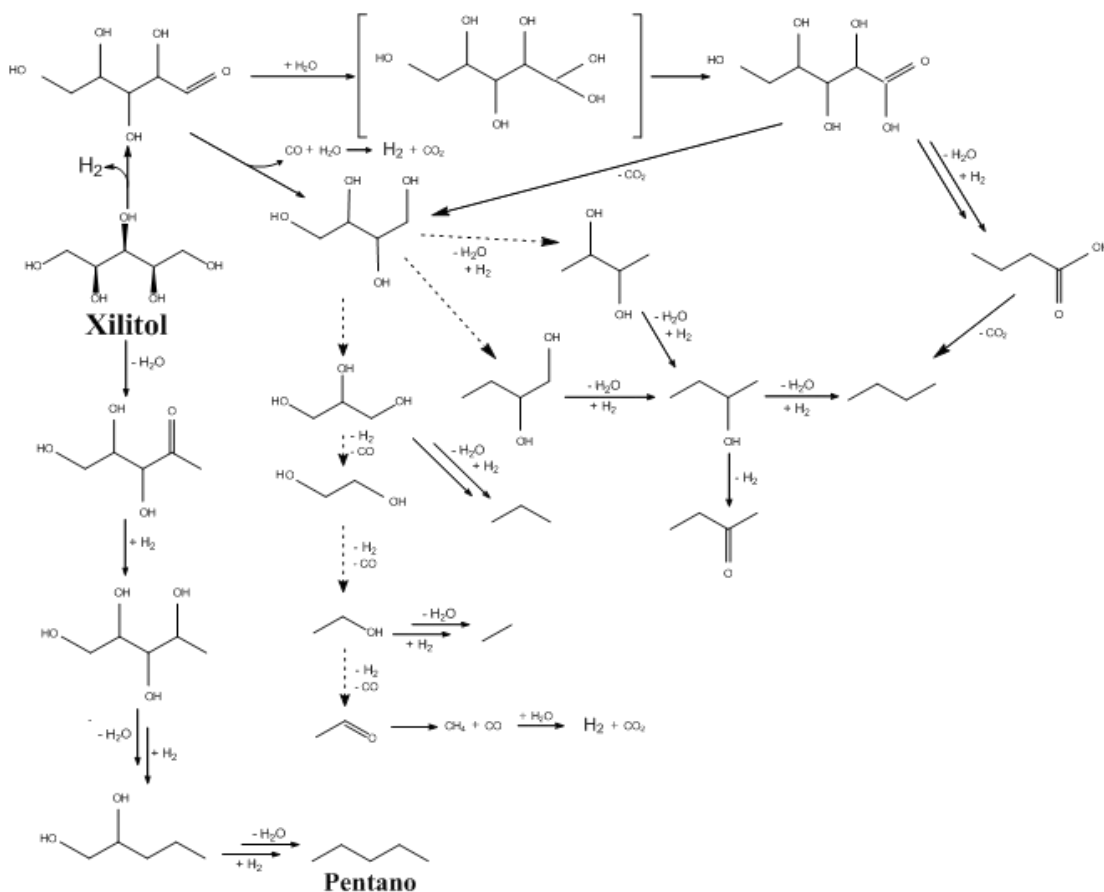


Figura VII.2. Esquema de reacción para APR de xilitol empleando catalizadores de Pt.

Adaptado de [3]

VII.1.2. Condiciones operativas.

La reacción se llevó a cabo en el equipo detallado en el Capítulo III (sección III.5.2). Se utilizó una solución acuosa de xilitol (de concentración entre 1 y 10% en peso), la cual fue alimentada al reactor mediante una bomba tipo HPLC. El catalizador (Pt/Al₂O₃)

con contenido de Pt entre 0.30 y 2.77% fue reducido in situ por 2 horas a 573 K, con una programación de calentamiento de 5K/min y en flujo de H₂ (50 ml/min). A la salida del reactor se colocó un intercambiador de calor enfriado externamente con hielo para asegurar la condensación completa de los productos líquidos y a continuación un separador gas-líquido de manera de obtener separadamente las dos fases.

La reacción de reformado produce principalmente H₂, CO, CO₂ y CH₄ en la fase gaseosa; estos productos fueron cuantificados mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado con detectores conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID). La inyección de las muestras gaseosas fue on-line a través de una válvula de 6 vías. La separación de los productos se realizó con una columna Supelco de acero inoxidable de 2.1 mm de diámetro interior y 5 m de largo con una fase estacionaria (Hayesep D) empacada cuyo tamaño de partícula es 100-120 mesh. La corriente gaseosa se analizó primero por TCD utilizando N₂ como gas carrier para efectuar la cuantificación de H₂, luego fue conducida a través de un reactor de lecho fijo operado a 673 K que contiene un catalizador de Ni/Kieselghur coalimentado con H₂; de esta manera tanto el CO como el CO₂ se convierten en metano (CH₄) y son detectados por el FID.

La fase líquida fue colectada cada 30 minutos y analizada mediante HPLC en un cromatógrafo Shimadzu LC-20A, equipado con una columna BioRad Aminex HPX 87-C de 250 mm de largo y 4.6 mm de diámetro, la fase móvil utilizada fue solución acuosa de Ca(SO₄) 0.05 M y el flujo de 0.3 ml/min, mientras que el volumen de inyección fue de 20 µl. La temperatura de la columna fue de 318 K. La cuantificación del xilitol no reaccionado

se realizó con un detector de índice de refracción (RID) y la temperatura de la celda fue 313 K.

La reacción de APR se llevó a cabo a 498 K y 29.3 bar. Lo usual en este tipo de estudios es trabajar 4 bar sobre la presión de vapor del agua correspondiente a la temperatura de operación, que en este caso es 25.5 bar, para asegurar que el proceso ocurra en fase líquida [4]. El rango de velocidades espaciales estuvo entre 0.6 y 2.4 h⁻¹. La duración de los ensayos en general, fue de 5 horas, aunque se realizaron experiencias específicas de mayor tiempo.

VII.1.3. Cálculo de conversión, selectividades y rendimientos.

Al igual que en APR de sorbitol, la complejidad del sistema de reacción nos obliga a definir claramente los principales parámetros que nos permitirán comparar el desempeño catalítico de los sólidos ensayado en esta tesis.

La conversión de xilitol (X_{Xil} , moles de xilitol convertidos/moles de xilitol alimentado) se calcula según la ecuación:

$$X_{Xil} = \frac{F_{Xil}^0 - F_{Xil}}{F_{Xil}^0} \quad (\text{Ecuación VII.1})$$

en la cual F_{Xil}^0 es el caudal (moles/min) de xilitol a la entrada del reactor y F_{Xil} es el caudal de xilitol a la salida.

Por su parte, la conversión de xilitol a productos gaseosos (X_{Xil}^G , moles de xilitol convertidos en productos gaseosos/moles de xilitol alimentados) se define:

$$X_{Xil}^G = \frac{\sum \alpha_i F_i}{\alpha_X F_{Xil}^0} \quad (\text{Ecuación VII.2})$$

donde α_i son los átomos de C en la molécula del producto carbonado i , F_i el caudal molar del producto gaseoso i a la salida del reactor, y α_X los átomos de C en la molécula de xilitol.

Debido a que los únicos productos detectados en fase gaseosa fueron CO, CO₂ y CH₄, X_{Xil}^G resulta:

$$X_{Xil}^G = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{5 F_{Xil}^0} \quad (\text{Ecuación VII.3})$$

La conversión de xilitol a productos líquidos (X_{Xil}^L , moles de xilitol convertidos en productos líquidos/moles de xilitol alimentados) se calcula según.

$$X_{Xil}^L = X_{Xil} - X_{Xil}^G \quad (\text{Ecuación VII.4})$$

Como ya se mencionó anteriormente para el cálculo de selectividad se deben tener en cuenta por separado a los productos que tienen C en su molécula y al H₂. La selectividad hacia productos gaseosos que contienen C, se define según la siguiente ecuación:

$$S_i = \frac{\alpha_i F_i}{\sum \alpha_i F_i} \quad (\text{Ecuación VII.5})$$

Como en nuestro caso los productos gaseosos son CO, CO₂ y CH₄, la ecuación queda:

$$S_i = \frac{F_i}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}} \quad (\text{Ecuación VII.6})$$

Para definir la selectividad y el rendimiento hacia H₂ definimos un factor estequiométrico de reformado (R=11) que es la cantidad máxima de moles de H₂ que se pueden producir por mol de xilitol, y una relación de reformado (RR = 11/5) que es la relación de moles de H₂ producidos/moles de C en fase gas en condiciones de máxima producción de H₂ según la Reacción V.3. De esta manera, la selectividad a H₂ en fase gas (S_{H_2} , moléculas de H₂ producidas/átomos de C en fase gas) se calcula según la siguiente ecuación:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}} \cdot \frac{1}{RR} \quad (\text{Ecuación VII.7})$$

El rendimiento a H₂ (η_{H_2} , moles de H₂ producidos/moles de xilitol alimentados) se calcula según:

$$\eta_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_X^0} \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{Ecuación VII.8})$$

La productividad de H₂ (Pr_{H_2} , mmol/h g_{cat}) se calcula según la siguiente ecuación:

$$Pr = \frac{F_{H_2}}{m_{cat}} \quad (\text{Ecuación VII.9})$$

donde F_{H_2} es el caudal de H₂ a la salida del reactor en mmol/h y m_{cat} es la masa del catalizador.

VII.2. Selección y Preparación de catalizadores

Básicamente se prepararon 4 catalizadores de Pt/Al₂O₃, con distinto contenido de metal, por impregnación a humedad incipiente. Los detalles de preparación y

caracterización de los catalizadores utilizados en este capítulo se encuentran en el Capítulo VI (sección VI.2)

VII.3. Ensayos de actividad catalítica.

VII.3.1. Experiencias de APR de xilitol con catalizadores de distinta carga metálica de larga duración.

Los catalizadores de Pt soportado sobre Al_2O_3 preparados fueron utilizados en la reacción de APR de xilitol, la cual se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo esquematizado en el Capítulo III (Figura III.14). Las condiciones elegidas con el propósito de evaluar la actividad catalítica fueron:

- Presión: 29.3 bar
- Temperatura: 498 K
- Alimentación: solución acuosa de 1% xilitol (p/p)
- Masa catalizador: 0.1 g
- Duración del ensayo catalítico: 720 min

En las Figuras VII.3 y VII.4 se grafica la conversión total de xilitol (X_{Xil}), conversión a productos gaseosos ($X_{\text{Xil}}^{\text{G}}$), conversión a productos líquidos ($X_{\text{Xil}}^{\text{L}}$) y selectividad a H_2 en función del tiempo de reacción para APR empleando catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de distinto contenido metálico (0.30 y 1.50%).

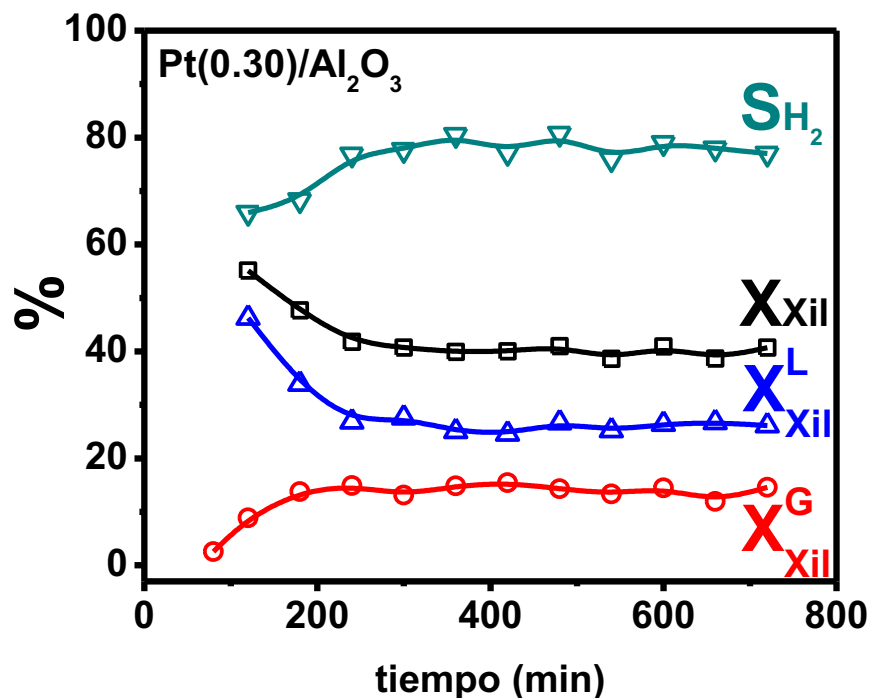


Figura VII.3. Conversión total (X_{Xil}), a productos gaseosos (X_{Xil}^G) y a productos líquidos (X_{Xil}^L) y selectividad a H_2 (S_{H_2}) en función del tiempo de reacción para APR de xilitol

[$T=498$ K, $P=29.3$ bar, $WHSV=1.2$ h⁻¹; $m_{cat}=0.1$ g; Alim.: xilitol 1% p/p]

La evolución de los diferentes parámetros con respecto al tiempo de reacción mostró que se requieren alrededor de 120 min para alcanzar estado estacionario. Luego de ese período inicial las conversiones y la selectividad se mantienen constantes a través del tiempo hasta el final de la reacción (720 min). No se observó ningún efecto del contenido metálico respecto de la estabilidad del catalizador, ya que no se observó desactivación durante los 720 min en ninguno de los casos. Este comportamiento es el que mostraron todas las reacciones, por lo tanto en adelante se informarán los valores promedio obtenidos cuando el sistema alcanza el estado estacionario.

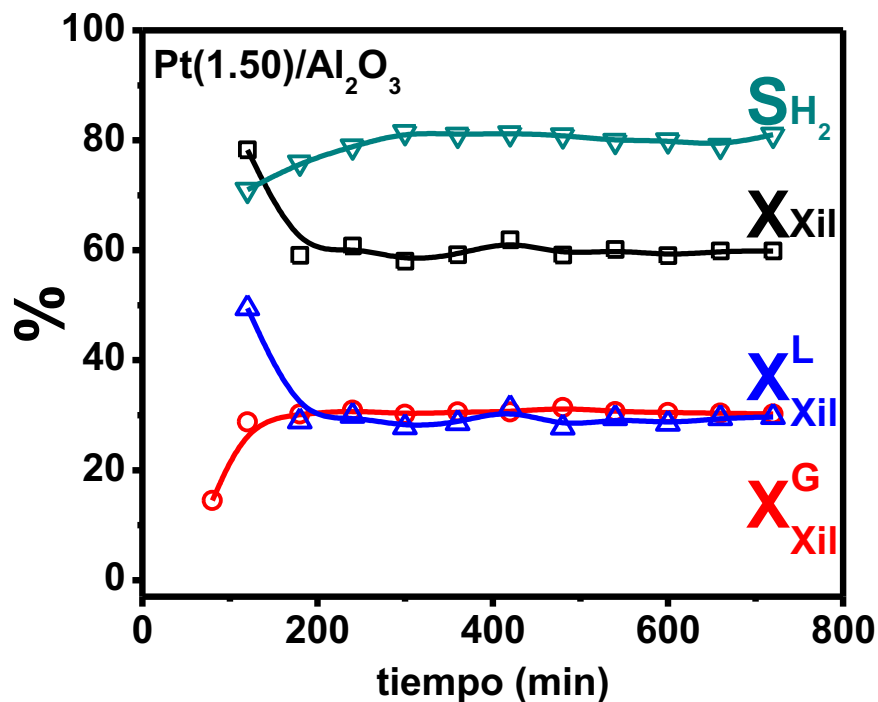


Figura VII.4. Conversión total (X_{Xil}), a productos gaseosos (X_{Xil}^G) y a productos líquidos (X_{Xil}^L) y selectividad a H_2 (S_{H_2}) en función del tiempo de reacción para APR de xilitol [T=498 K, P=29.3 bar, WHSV=1.2 h⁻¹; m_{cat}=0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

Ambos catalizadores (Pt(0.30)/Al₂O₃ y Pt(1.50)/Al₂O₃) fueron activos y estables durante 720 min de reacción. En las Figura VII.3 y VII.4 se observa que a WHSV=1.2 h⁻¹ una proporción importante de xilitol (25 y 30%) se convirtió en productos condensables, debido probablemente a la presencia de sitios ácidos del soporte Al₂O₃ (los resultados de la caracterización de la acidez de la alúmina por TPD de NH₃ y FTIR de piridina se muestran en el Capítulo VI, sección VI.2.1).

VII.3.2. Influencia de la velocidad espacial en APR de xilitol.

El efecto de la velocidad espacial sobre la producción selectiva de H₂ se estudió utilizando los cuatro catalizadores de Pt/Al₂O₃ preparados. La velocidad espacial (WHSV, h⁻¹) se calcula según [5]:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{F_{\text{Xil}}^0 M_{\text{Xil}}}{m_{\text{cat}}} \quad \text{Ecuación VII.10}$$

Donde:

F_{Xil}^0 = caudal molar de xilitol alimentado (mol/h)

M_{Xil} = peso molecular de xilitol

m_{cat} = masa de catalizador (g)

La velocidad espacial se varió entre 0.42 y 2.4 h^{-1} . Se empleó Pt(1.50)/Al₂O₃ como catalizador y las demás condiciones de reacción se detallan a continuación:

- Presión: 29.3 bar
- Temperatura: 498 K
- Alimentación: solución acuosa de sorbitol al 1 % p/p
- Masa catalizador: 0.1 g

En la Figura VII.5 se muestra la evolución de la conversión total de xilitol (X_{Xil}), conversión a productos gaseosos ($X_{\text{Xil}}^{\text{G}}$), selectividad a H₂ y rendimiento (η_{H_2}) en función de la velocidad espacial.

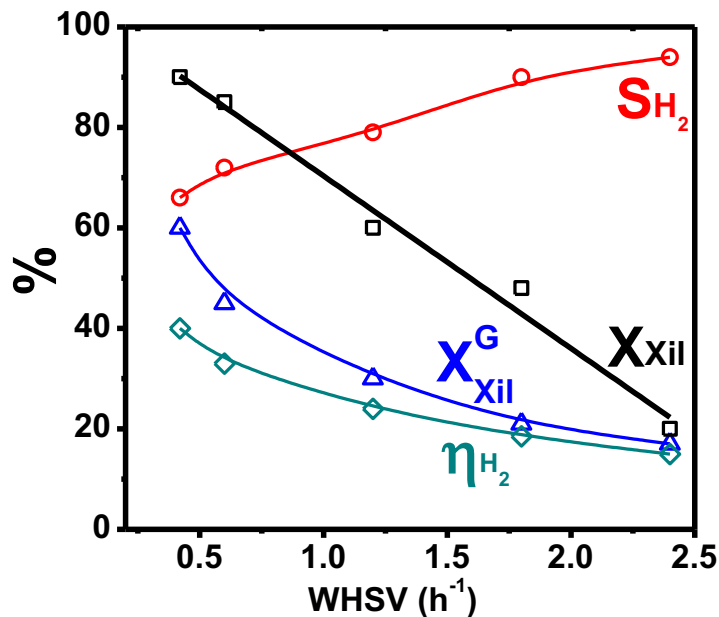


Figura VII.5. Conversión de xilitol (X_{Xil}), conversión a productos gaseosos ($X_{\text{Xil}}^{\text{G}}$), rendimiento a H₂ (η_{H_2}) y selectividad hacia H₂ (S_{H_2}) en función de la velocidad espacial obtenidas en APR de xilitol con Pt(1.50)/Al₂O₃.
[T=498 K, P=29.3 bar, m_{cat} =0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

En el rango de velocidades espaciales estudiado (entre 0.42 y 2.4 h⁻¹) se observó que la conversión de xilitol disminuye linealmente con el aumento de la velocidad espacial, desde 90% (a 0.42 h⁻¹) hasta 20 % (a 2.4 h⁻¹). Otros autores observaron la caída, aunque no linealmente, de la conversión de xilitol con el aumento de la velocidad espacial en APR de xilitol sobre Pt(5%)/Al₂O₃ obteniendo conversiones de xilitol entre 100 y 38 (a 0.6 y 3.9 h⁻¹) [3]. Empleando Pt soportado en diferentes carbones activados, también se registró un efecto equivalente, es decir la disminución de la conversión con el aumento de la velocidad espacial [6].

Se observa que la selectividad a H₂ (S_{H_2}) crece a medida que aumenta la velocidad espacial en coincidencia con la disminución de la conversión de xilitol (X_{xil}). Como se observa en la Tabla VII.1, a velocidades espaciales más altas, la conversión a productos líquidos es baja.

Tabla VII.1. Resultados de actividad catalítica en APR de xilitol con Pt(1.50)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(1.50)/Al ₂ O ₃				
	X _{xil} (%)	X _{xil} ^G (%)	X _{xil} ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
0.42	90	60	30	66	40
0.6	85	45	40	72	33
1.2	60	30	30	79	24
1.8	47	20	27	87	18
2.4	20	17	3	94	16

[T=498 K, P=29.3 bar, m_{cat}=0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

El hecho de que la proporción de reactivo convertido que se transforma en productos líquidos sea mayor a altas conversiones de xilitol (15% cuando X_{xil}=20% y 33%

cuando $X_{xil}=90\%$) y teniendo en cuenta que algunas de las reacciones involucradas en la formación de estos productos consumen hidrógeno (hidrogenaciones) podemos inferir que a altas conversiones de xilitol parte del H_2 producido se consume en estas reacciones y esto disminuye la selectividad hacia H_2 . Los resultados de actividad catalítica están de acuerdo con lo reportado para APR de xilitol empleando catalizadores basados en Pt [2,7]. Los autores informaron selectividades a H_2 entre 60 y 100% a la vez que observaron que la selectividad disminuye con el aumento de la conversión (cuando la velocidad espacial es menor).

La influencia de la velocidad espacial fue estudiada sobre otros catalizadores con diferente contenido de Pt (0.30, 0.57 y 2.77 %). El desempeño catalítico fue similar para todos los casos al mostrado por el catalizador de Pt(1.50)/Al₂O₃. En la Tabla VII.2 se muestran los resultados de conversión de xilitol (X_{xil}), conversión a productos gaseosos (X_{xil}^G), conversión a productos líquidos (X_{xil}^L), rendimiento a H_2 (η_{H_2}) y selectividad hacia H_2 (S_{H_2}) obtenidos a distintas velocidades espaciales utilizando Pt(0.30)/Al₂O₃ como catalizador en APR de xilitol 1% p/p.

Tabla VII.2. Resultados de actividad catalítica en APR de xilitol con Pt(0.30)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(0.30)/Al ₂ O ₃				
	X_{xil} (%)	X_{xil}^G (%)	X_{xil}^L (%)	S_{H_2} (%)	η_{H_2} (%)
0.6	83	30	53	77	23
1.2	42	14	28	78	11
1.8	36	13	23	80	10
2.4	12	10	2	82	8

[T=498 K, P=29.3 bar, $m_{cat}=0.1$ g; Alim.: xilitol 1% p/p]

Se observa que la conversión de xilitol (X_{Xil}) disminuye cuando aumenta la velocidad espacial, desde 83% (a $WHSV= 0.6 \text{ h}^{-1}$) hasta 12% (a $WHSV= 2.4 \text{ h}^{-1}$), la conversión a productos gaseosos también disminuyó desde 23 % hasta 10 % (a velocidades espaciales de 0.6 h^{-1} y 2.4 h^{-1} respectivamente), mientras que la conversión a productos líquidos fue la que se redujo más notablemente con el aumento de velocidad espacial desde 53% a 2% (a 0.6 h^{-1} y 2.4 h^{-1} respectivamente). La selectividad a H_2 se incrementó levemente con respecto a la velocidad espacial, siendo entre 77 % (a 0.6 h^{-1}) y 82% (a 2.4 h^{-1})

Tabla VII.3. Resultados de actividad catalítica en APR de xilitol con Pt(0.57)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(0.57)/Al ₂ O ₃				
	X _{Xil} (%)	X _{Xil} ^G (%)	X _{Xil} ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
0.6	89	42	47	81	32
1.2	55	21	34	75	16
1.8	37	19	18	75	13
2.4	14	12	2	85	10

[T=498 K, P=29.3 bar, m_{cat}=0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

En la Tabla VII.3 se presentan los resultados de APR de xilitol con Pt(0.57)/Al₂O₃ como catalizador. El desempeño catalítico es similar al descrito para Pt(0.30)/Al₂O₃. La conversión total de xilitol cae con el aumento de velocidad espacial (89% a 0.6 h^{-1} hasta 14% a 2.4 h^{-1}) al igual que la conversión a productos gaseosos (42% a 0.6 h^{-1} hasta 12% a 2.4 h^{-1}) y la conversión a productos líquidos (47% a 0.6 h^{-1} hasta 2% a 2.4 h^{-1}) que es la que muestra la disminución más importante. La S_{H₂} varió entre 75% (a 1.2 h^{-1}) y 85 % (a 2.4 h^{-1}).

Tabla VII.4. Resultados de actividad catalítica en APR de xilitol con Pt(2.77)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(2.77)/Al ₂ O ₃				
	X _{Xil} (%)	X _{Xil} ^G (%)	X _{Xil} ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)
0.6	90	61	29	67	39
1.2	65	37	28	70	26
1.8	45	18	27	98	18
2.4	21	17.5	3.5	92	16

[T=498 K, P=29.3 bar, m_{cat}=0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

Al igual que con los catalizadores ensayados anteriormente, la Tabla VII.4 muestra que, con Pt(2.77)/Al₂O₃ como catalizador, se registró una disminución de X_{Xil} (de 90% a 0.6h⁻¹ hasta 21% a 2.4 h⁻¹), X_{Xil}^G (de 61% a 0.6h⁻¹ hasta 17.5% a 2.4 h⁻¹) y X_{Xil}^L (de 39% a 0.6h⁻¹ a 3.5% a 2.4 h⁻¹), mientras que la selectividad a H₂ varió entre 67 (a 0.6 h⁻¹) y 98% (a 1.8 h⁻¹).

Los rendimientos más altos obtenidos en APR de xilitol se lograron con los catalizadores Pt(1.50)/Al₂O₃ y Pt(2.77)/Al₂O₃ (33 y 39% respectivamente) a WHSV=0.6 h⁻¹. Sin embargo en estas condiciones gran parte del xilitol que se convierte lo hace en productos líquidos. En la Figura VII.6 se grafican los valores de conversión a productos líquidos y conversión a productos gaseosos en función de la conversión de xilitol obtenidos con los cuatro catalizadores de Pt ensayados, y se observa que para el catalizador con menor contenido metálico (0.30%) la conversión a productos líquidos aumenta a medida que crece la conversión de xilitol con mayor tasa de crecimiento que la conversión a productos gaseosos (Figura VII.6 a). Para el catalizador con 0.57% de Pt la tendencia es similar, para bajas conversiones de xilitol, mientras que la tasa de crecimiento prácticamente se iguala a conversiones mayores de 50% (Figura VII.6 b). La tendencia se confirma con el catalizador de 1.50% de Pt (Figura VII.6 c) para el cual la pendiente de la

curva de conversión a productos gaseosos supera levemente la de conversión a productos líquidos (para conversiones totales superiores a 50%). Sin embargo este comportamiento se revierte para el catalizador con 2.77% de Pt, para el cual a conversiones mayores a 50% la conversión a productos gaseosos crece con una pendiente importante mientras que la conversión a productos líquidos se mantiene constante (Figura VII.6 d). Esto se debe principalmente al aumento de la cantidad de sitios metálicos y a su relación con la cantidad de sitios ácidos presentes en el catalizador. Por lo tanto es conveniente trabajar con catalizadores con mayor contenido de Pt a conversiones altas (velocidades espaciales bajas) si el objetivo es obtener rendimientos de H_2 mayores.

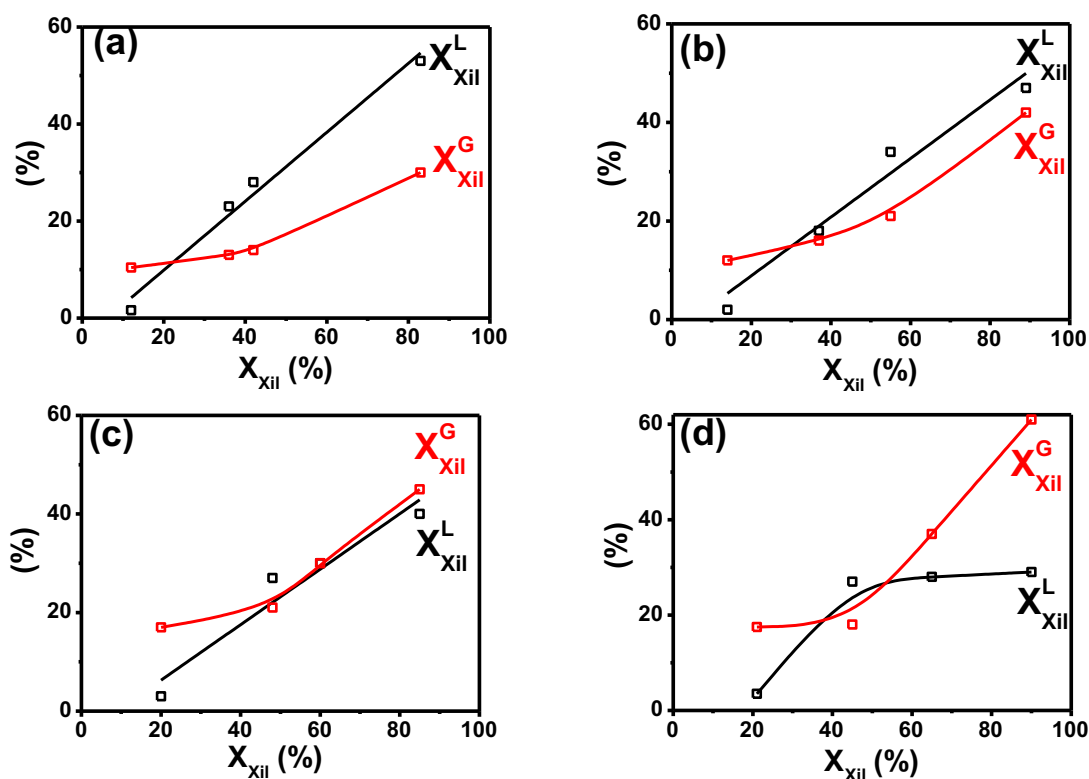


Figura VII.6. Conversión de xilitol a productos líquidos (X_{Xil}^L) y conversión de xilitol a gaseosos (X_{Xil}^G) en función de la conversión de xilitol (X_{Xil}) obtenidas en APR de xilitol a WHSV entre 0.6 y 2.4 h⁻¹. (a) Pt(0.30)/Al₂O₃. (b) Pt(0.57)/Al₂O₃. (c) Pt(1.50)/Al₂O₃. (d)

Por otra parte de los datos presentados se desprende que a $WHSV=2.4 \text{ h}^{-1}$ la conversión de xilitol a productos gaseosos, que son los que deseamos favorecer, representan un porcentaje alto del xilitol que se convierte, entre 83% ($\text{Pt}(2.77)/\text{Al}_2\text{O}_3$) y 87% ($\text{Pt}(0.57)/\text{Al}_2\text{O}_3$) con niveles bajos de conversión (21 y 10 respectivamente).

Asimismo se observó en la Figura VII.6 que el contenido de Pt tiene una influencia fundamental en la producción selectiva de H_2 por APR de xilitol, ya que las mayores conversiones a productos gaseosos (X_{Xil}^G) fueron obtenidas con el catalizador de mayor carga de Pt, para una dada velocidad espacial. A su vez en la Figura VII.7 se grafica el rendimiento a H_2 en función de WHSV para los distintos catalizadores y en las condiciones mencionadas anteriormente. El catalizador con mayor contenido de Pt presenta rendimientos mayores en todo el rango de velocidades espaciales estudiado, siendo el máximo valor alcanzado de 39% (a 0.6 h^{-1}).

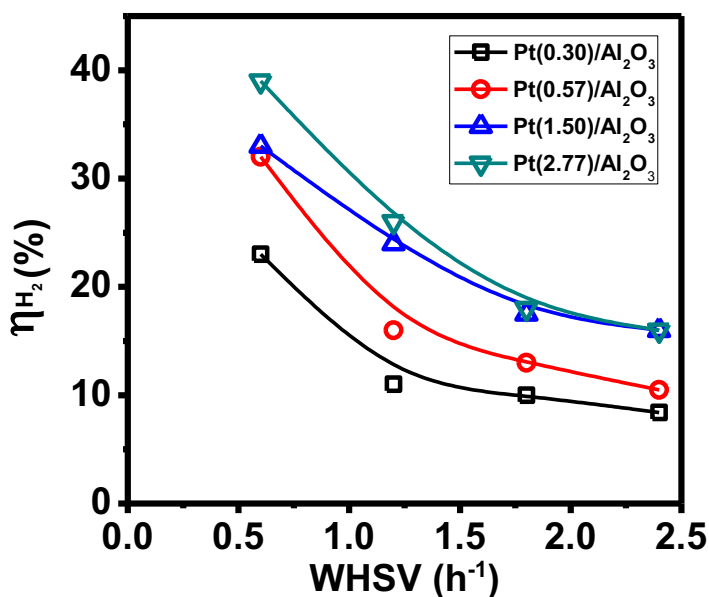


Figura VII.7. Rendimiento a H_2 (η_{H_2}) en función de WHSV en APR de xilitol sobre catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
 [T=498 K, P=29.3 bar, $m_{\text{cat}}=0.1 \text{ g}$; Alim.: xilitol 1% p/p]

El rendimiento disminuye a medida que crece la velocidad espacial, y si tenemos en cuenta que el catalizador con mayor carga de Pt ($\text{Pt}(2.77)/\text{Al}_2\text{O}_3$) mostró que cuando la conversión de xilitol supera el 50%, la conversión a productos líquidos se mantiene constante, observamos que es conveniente trabajar con catalizadores con mayor carga metálica (2.77%). Por otro lado a velocidad espacial alta (2.4 h^{-1}) si bien los valores de conversión de xilitol (X_{Xil}) son más bajos (alrededor de 20%), la conversión a productos líquidos ($X_{\text{Xil}}^{\text{L}}$) es muy baja (alrededor de 3%), lo que significa que una gran proporción del xilitol que se convierte (aprox. 85%), lo hace hacia productos gaseosos ($X_{\text{Xil}}^{\text{G}}$) con selectividades a H_2 (S_{H_2}) de 94 y 92%, para $\text{Pt}(1.50)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}(2.77)/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

VII.3.3. Análisis de la composición de la fase gas obtenida.

El efluente gaseoso del proceso de APR de xilitol fue analizado on line mediante cromatografía gaseosa utilizando detectores TCD y FID. En la Figura VII.8 se muestra la evolución de la composición de la fase gas a la salida del reactor en función del tiempo de reacción para APR de sorbitol sobre $\text{Pt}(1.50)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

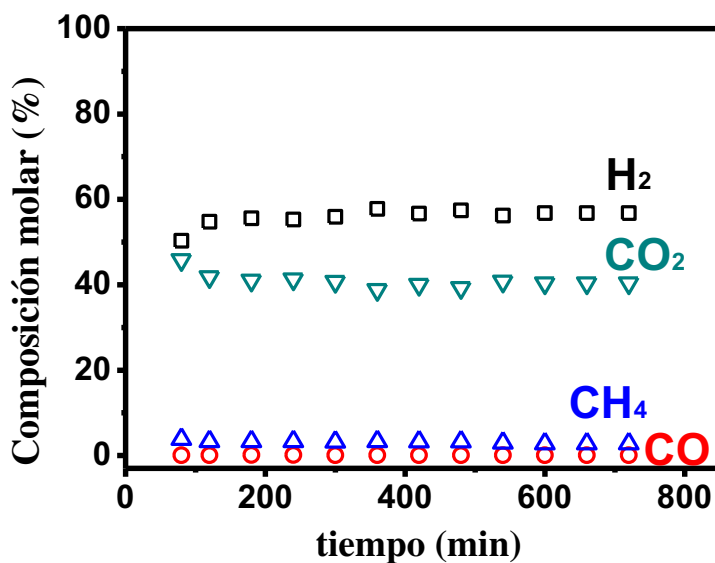


Figura VII.8. Composición molar de la fase gas en APR de xilitol con Pt(1.50)/Al₂O₃
 [T=498 K, P=29.3 bar, WHSV=1.2 h⁻¹; m_{cat}=0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

Se observa que la reacción tiene un período de estabilización, tras lo cual alcanza un estado estacionario que se mantiene hasta el final de la operación (720 min). Este comportamiento fue similar para todos los catalizadores ensayados. Por lo tanto en la Tablas VII.5 a VII.8 se informan los valores de fracciones molares (% molar) promedio, medido en estado estacionario.

Tabla VII.5. Composición de la fase gas para APR de xilitol empleando Pt(0.30)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(0.30)/Al ₂ O ₃			
	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	62.0	0.60	3.6	33.8
1.2	63.0	0.04	4.0	32.9
1.8	68.8	0.10	3.6	27.5
2.4	64.1	0.10	4.0	31.8

Tabla VII.6. Composición de la fase gas para APR de xilitol empleando Pt(0.57)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(0.57)/Al ₂ O ₃			
	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	64.0	0.20	4.1	31.7
1.2	62.3	0.05	4.3	33.3
1.8	62.9	0.80	3.7	32.6
2.4	65.7	0.80	4.0	29.5

Tabla VII.7. Composición de la fase gas para APR de xilitol empleando Pt(1.50)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(1.50)/Al ₂ O ₃			
	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	61.6	0.50	3.0	34.9
1.2	64.0	0.05	3.0	32.9
1.8	66.4	0.09	2.6	30.9
2.4	66.4	0.20	3.7	29.7

Tabla VII.8. Composición de la fase gas para APR de xilitol empleando Pt(2.77)/Al₂O₃

WHSV (h ⁻¹)	Pt(2.77)/Al ₂ O ₃			
	Composición molar fase gas (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.6	56.5	0.07	3.4	40.0
1.2	60.6	0.07	3.0	36.3
1.8	68.2	0.08	2.9	28.8
2.4	67.7	0.08	3.1	29.5

Los datos presentados no revelan influencia alguna de la velocidad espacial (WHSV) ni del contenido de Pt en los catalizadores sobre la composición de la fase gaseosa, ya que si bien se observa un leve incremento en la selectividad con el aumento de la velocidad espacial, el efecto sobre la composición molar de la fase gas es prácticamente despreciable.

El principal componente en la fase gas es H_2 con valores de fracción molar entre 56.5 y 68.8 %. Si tenemos en cuenta la estequiometría de la Reacción VII.1, la máxima fracción molar posible es 68.75%. Se observa que en todos los casos, el valor obtenido es muy cercano al ideal, obteniéndose un producto gaseoso rico en H_2 que es el producto de interés. La concentración de CH_4 es baja (entre 2.6 y 4.1 % molar) lo cual es esperable, ya que el Pt en estas condiciones de temperatura y presión es poco activo en reacciones de metanación (Reacción VII.4 y Reacción VII.5) [8,9].

Es muy importante mencionar la baja concentración de CO en la fase gas obtenida en APR de xilitol (entre 0 y 0.9 % molar), lo cual es muy auspicioso ya que el CO es un contaminante que se debe eliminar cuando el H_2 se quiere utilizar en celdas de combustible (PEMFC) [10]. Como ya se explicó, si el CO permanece adsorbido en los sitios metálicos, disminuye la actividad del catalizador. Estos resultados muestran que, en las condiciones de T, P y exceso de agua elegidas, el equilibrio de la reacción de WGS esta desplazado hacia la formación de productos, que es lo deseado en este caso en el que el producto de interés es el H_2 , lo cual permite integrar en un solo reactor la reacción de descomposición (Reacción VII.1) con la reacción de WGS (Reacción VII.2) para obtener H_2 con muy bajo contenido de CO lo cual, sumado a la temperatura moderada (498 K), representan ventajas muy importantes del APR con respecto al reformado con vapor de agua mostrado en el Capítulo V, en el cual se opera a mayor temperatura (623 K) y se requieren de dos etapas para convertir todo el CO en CO_2 .


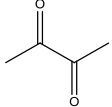
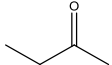
El proceso APR se lleva a cabo a una presión (29 bar) tal que el efluente gaseoso puede ser tratado mediante adsorción con presión oscilante (PSA) o separación por



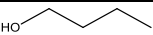
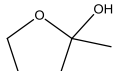
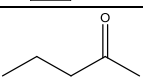
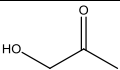
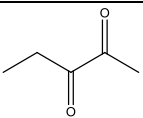
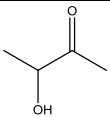
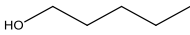
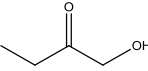
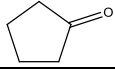
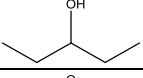
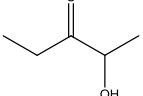
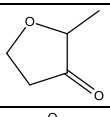
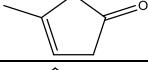
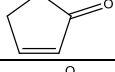
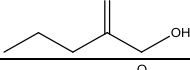
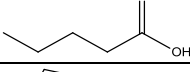
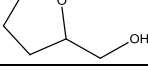
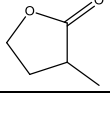
membrana selectiva con el fin de purificar eficientemente el hidrógeno producido [11]. Debido a que no se observan diferencias significativas en la composición de la fase gaseosa obtenida en APR de xilitol con diferentes catalizadores basados en Pt y a diferentes velocidades espaciales, se infiere que el costo de purificación de hidrógeno es similar en todos los casos. Entonces, como el H₂ es el producto de interés, se observa que es adecuado emplear el catalizador con contenido de Pt más alto de la serie estudiada (Pt(2.77)/Al₂O₃) y a WHSV de 2.4 h⁻¹, ya que en estas condiciones el 85% del xilitol convertido genera productos gaseosos con selectividad a H₂ mayor a 90%, mientras que el efluente líquido que contiene mayoritariamente xilitol no reaccionado puede ser reprocesado por APR.

VII.3.4. Análisis de la fase líquida obtenida en APR de xilitol.

La fase líquida fue colectada cada 30 min y analizada por HPLC para calcular la conversión de xilitol, además se analizó por GC-MS con el objetivo de identificar los productos formados. Los productos principales de APR de xilitol 5 % (WHSV=1.2 h⁻¹) empleando Pt(2.77)/Al₂O₃ como catalizador fueron 23 y se muestran en la Tabla VII.9 junto a los correspondientes tiempos de retención.

Tabla VII.9. Productos en la fase líquida de APR de xilitol (5% p/p) WHSV=1.2 h⁻¹ con Pt(2.77)/Al₂O₃ identificados por GC-MS

N	t _{ret} (min)	Nombre	Fórmula estructural
1	1.90	1-propanol	
2	2.08	2,3-butanodiona	
3	2.11	2-butanona	

4	2.32	Ácido acético	
5	2.33	Tetrahidrofurano	
6	2.59	1-butanol	
7	2.66	2-metil-tetrahidrofuran-2-ol	
8	2.80	2-pentanona	
9	2.84	1-hidroxi-2-propanona	
10	2.90	2,3-pentanodiona	
11	3.06	3-hidroxi-2-butanona	
12	3.63	1-pentanol	
13	3.77	1-hidroxi-2-butanona	
14	4.00	Ciclopentanona	
15	4.06	3-pentanol	
16	4.15	2-hidroxi-3-pentanona	
17	4.17	Dihidro-2-metil-3(2H)furanona	
18	4.45	α -Angelica lactona	
19	4.51	Ciclopenten-1-ona	
20	4.75	1-hidroxi-2-pentanona	
21	4.90	Ácido pentanoico	
22	5.16	Alcohol tetrahidrofurfurílico	
23	6.00	4,5-Dihidro-3-metil-2(3H)-furanona	

Se puede observar que la mayoría de los productos presentes en la fase líquida son compuestos oxigenados mono y bifuncionales entre los cuales hay cetonas, alcoholes y ácidos carboxílicos. Como se mostró en la Figura VII.2 existen muchos procesos que pueden ocurrir sobre catalizadores con sitios metálicos y ácidos (como es este caso) dando origen a un complejo entramado de reacciones químicas y eso explica la gran cantidad de productos identificados. A su vez un mismo producto puede ser generado por diferentes vías.

El xilitol puede inicialmente deshidrogenarse para formar un carbonilo terminal (aldehídos), sin embargo no se observaron aldehídos en la fase líquida lo cual sugiere que se produce la reacción de decarbonilación que forma un poliol de cadena más corta que ocurre muy rápidamente. Además los aldehídos pueden reaccionar con agua para formar acetales. Esta reacción puede proceder sobre los sitios ácidos de Al_2O_3 . El acetal intermedio puede someterse a deshidrogenación que conduce a la formación de ácido carboxílico (por ejemplo Ácido pentanoico).

Asimismo el xilitol puede deshidratarse sobre los sitios ácidos del soporte para formar carbonilos no terminales (cetonas) que luego se hidrogenan sobre sitios metálicos para formar compuestos con menor cantidad de oxígeno. Esto explica la presencia de cetonas y dicetonas (2-pentanona, 2,3-butanodiona), alcoholes de cadena lineal (1propanol, 1-butanol, 1-pentanol), hidroxicetonas (1-hidroxi-2-butanona), etc. La secuencia deshidratación-hidrogenación también puede generar compuestos cíclicos (Alcohol tetrahidrofurfurílico, 4,5-Dihidro-3-metil-2(3H)-furanone, Dihidro-2-metil-3(2H)furanona entre otros).

Adicionalmente muchos de los compuestos formados en las diferentes etapas pueden reaccionar por las diversas rutas de reacción mencionadas dando origen a una amplia gama de posibilidades.

VII.3.5. Estudio del efecto de la carga de Pt sobre la productividad de H₂.

La productividad de H₂ es una medida de la cantidad de H₂ que se produce por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo [12,13] y es un parámetro importante en el diseño de este tipo de procesos.

En la Figura VII.9 se grafica la productividad de H₂ en función de la velocidad espacial para los cuatro catalizadores de Pt/Al₂O₃ con carga metálica entre 0.3 y 2.77%.

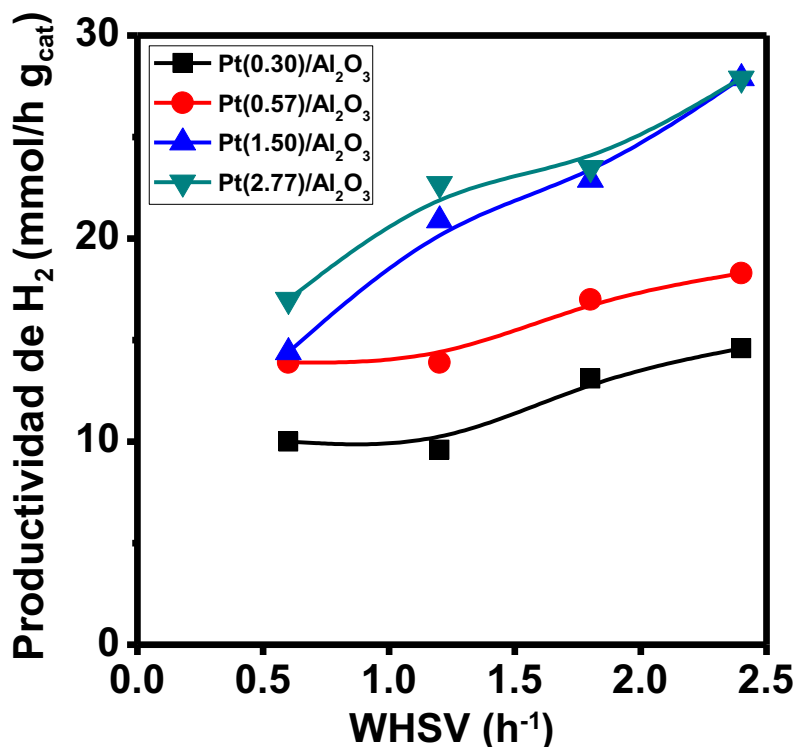


Figura VII.9. Productividad de H₂ (mmol/h g_{cat}) en APR de xilitol 1% con catalizadores de Pt/ Al₂O₃ en función de la velocidad espacial.

[T=498 K, P=29.3 bar, m_{cat}=0.1 g; Alim.: xilitol 1% p/p]

Empleando Pt(0.30)/Al₂O₃ se obtuvo un valor máximo de productividad de 14.4 mmol/h g_{cat} cuando la reacción se llevó a cabo a WHSV = 2.4 h⁻¹; con velocidades espaciales menores (0.6 y 1.2 h⁻¹) la productividad fue similar (10.0 y 9.6 mmol/h g_{cat}) mientras que a velocidad espacial de 1.8 h⁻¹ fue de a 13.1 mmol/h g_{cat}. Similar comportamiento mostró el catalizador Pt(0.57)/Al₂O₃ con valores de productividad de 13.9, 13.9, 17.0 y 18.3 mmol/h g_{cat} (a WHSV 0.6, 1.2, 1.8 y 2.4 h⁻¹ respectivamente). Pt(1.50)/Al₂O₃ presentó una tendencia parecida, pero con una pendiente mayor siendo el máximo valor de productividad de 28.0 mmol/h g_{cat} (a velocidad espacial de 2.4 h⁻¹). El máximo valor de productividad de la serie se registró utilizando Pt(1.50)/Al₂O₃ y Pt(2.77)/Al₂O₃ a velocidad espacial de 2.4 h⁻¹ (28.0 mmol/h g_{cat}). Kim et. al. [14] reportaron una productividad de 7.5 cm³/min.g_{cat} (20 mmol/h g_{cat}) obtenida en APR de xilitol (10% en agua, WHSV=2.0 h⁻¹) con selectividad de 70% empleando un catalizador de Pt (7%) soportado en carbón mesoporoso (dispersión 70%) a 493 K y 28 bar mientras que a temperatura de 523 K y la presión de 45 bar con el mismo catalizador, la productividad fue de 29 cm³/min.g_{cat} (77 mmol/h g_{cat}) con una selectividad a H₂ de 63%. Por otro lado Kirilin et. al. informaron que la productividad de H₂ obtenida en APR de una solución de xilitol al 10% (WHSV=1.8 h⁻¹) y utilizando Pt(5%)/Al₂O₃ (dispersión 29%) como catalizador a 498 K y 29 bar fue de 7.10⁻⁴ mol/min g_{cat} (42 mmol/h g_{cat}) [3], en este trabajo los autores observaron que la productividad de H₂ alcanza un valor máximo a velocidad espacial de 2.5 h⁻¹. Este comportamiento también fue observado en el Capítulo VI (APR de sorbitol).

Una forma alternativa de expresar la productividad (Pr_{H_2}) es:

$$Pr_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{m_{cat}} = \eta_{H_2} WHSV \frac{11}{M_{xil}} \quad (\text{Ecuación VII.11})$$

donde se ve que el aumento de WHSV debería conducir a una producción de hidrógeno mayor, sin embargo el aumento de la velocidad espacial está acompañado, según se ve en la Fig. VII.7, de una disminución del rendimiento que genera una caída de la productividad. Por lo tanto la variación de la Pr_{H_2} dependerá de ambos valores existiendo la posibilidad de que presente un máximo.

Los valores de productividad de H_2 obtenidos en APR de xilitol fueron mayores que los obtenidos en APR de sorbitol sobre el mismo catalizador y en condiciones operativas similares. Este resultado indicaría que la producción de H_2 disminuye cuando la cadena carbonada del sustrato es más larga (y el sistema de reacciones es más complejo), lo cual coincide con lo informado previamente en la literatura [¡Error! Marcador no definido.,15]. La disminución de la producción de H_2 al aumentar el tamaño de la cadena de la molécula, es atribuible a la mayor probabilidad de que los intermediarios formados participen en reacciones laterales que consumen hidrógeno.

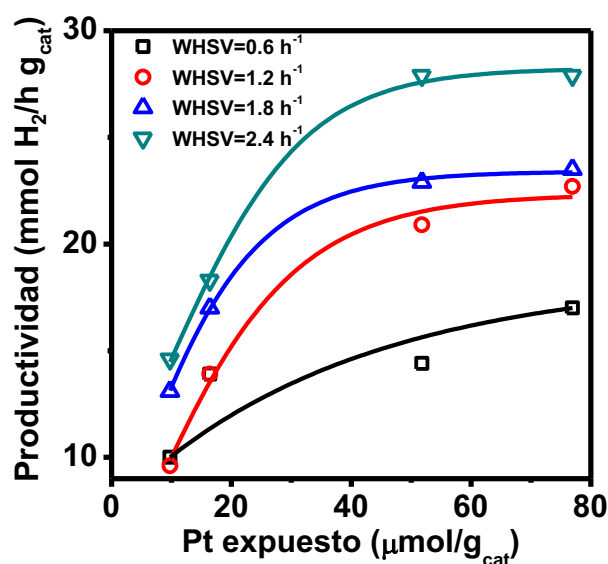


Figura VII.10. Productividad de H_2 ($\text{mmol/h g}_{\text{cat}}$) en función de la cantidad de Pt expuesto para APR de xilitol 1% con catalizadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ a diferentes velocidades espaciales [T=498 K, P=29.3 bar, $m_{\text{cat}}=0.1$ g; Alim.: xilitol 1% p/p]

La productividad de H_2 en con catalizadores de Pt soportado en Al_2O_3 en función de la cantidad de Pt expuesto en superficie se muestra en la Figura VII.10. Las diferentes curvas paramétricas corresponden a las distintas velocidades espaciales ensayadas. Los resultados revelan que el contenido de Pt tiene un papel importante en la productividad de H_2 . Los valores de productividad más altos se obtuvieron utilizando el catalizador con mayor carga metálica (2.77 %) para todas las velocidades espaciales ensayadas. Sin embargo en la Figura VII.10 se ve que el aumento de la cantidad de sitios metálicos tiene una influencia más importante a bajos valores de Pt expuesto. Es decir, que si se comparan los catalizadores de menor carga metálica (0.3 y 0.6%) se observa un crecimiento notable en la productividad, lo cual se verifica en las pendientes que presentan las curvas a bajas cantidades de Pt expuesto, mientras que si se comparan los catalizadores de mayor carga metálica (1.50 y 2.77%), se ve que no hay una variación significativa en la productividad para todas las velocidades espaciales. El incremento del número de sitios de Pt expuesto entre los catalizadores $Pt(1.50\%)/Al_2O_3$ y $Pt(2.77\%)/Al_2O_3$ fue de 48% (de 52 a 77 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$) y la productividad de H_2 creció como máximo 18% (de 14.4 a 17.0 $\text{mmol}/h g_{\text{cat}}$) a WHSV de $0.6 h^{-1}$ mientras que a WHSV de $2.4 h^{-1}$ ambos catalizadores presentaron igual productividad (28.0 $\text{mmol}/h g_{\text{cat}}$). Esto sugiere que la productividad a H_2 no aumenta significativamente cuando el contenido de Pt en superficie es mayor que aproximadamente $50 \mu\text{mol Pt}/g_{\text{cat}}$ (que en nuestro caso correspondió al catalizador de 1.5% de Pt). Estos resultados sugieren que existe una relación entre sitios de Pt superficial y sitios ácidos del soporte que maximiza la productividad de H_2 . La densidad de sitios ácidos del soporte fue caracterizada en el Capítulo VI por TPD de NH_3 (190 $\mu\text{mol NH}_3/g$). Cabe mencionar que el componente principal del costo del catalizador es el Pt, y por esto es importante utilizar

catalizadores con el menor contenido de Pt posible para contribuir a la viabilidad económica del proceso.

VII.3.6. APR de soluciones con distintas concentraciones de xilitol.

Se realizaron experiencias utilizando el catalizador de Pt(2.77)/Al₂O₃ y variando la concentración de xilitol en la alimentación entre 1 y 10 % en peso con el objetivo de analizar la evolución de la productividad de H₂. En la Tabla VII.10 se muestran los resultados obtenidos en con soluciones acuosas de concentraciones 1, 3.33, 5 y 10% en peso de xilitol. Se realizaron ensayos manteniendo la velocidad espacial constante (1.2 h⁻¹) con diferentes concentraciones (1, 3.33 y 5% p/p) y también manteniendo el caudal total constante (12 ml/h) y variando la concentración de alimentación (1, 5 y 10% p/p). En la segunda columna de la Tabla VII.10 se indican los valores de velocidad espacial (WHSV, h⁻¹) correspondientes. La masa de catalizador utilizada en todos los casos fue de 0.1 g.

Tabla VII.10. Resultados de actividad catalítica en APR de xilitol con Pt(2.77)/Al₂O₃ variando la concentración de xilitol en la alimentación

Concentración de xilitol (% p/p)	WHSV (h ⁻¹)	X _{Xil} (%)	X _{Xil} ^G (%)	X _{Xil} ^L (%)	S _{H₂} (%)	η _{H₂} (%)	Productividad (mmol H ₂ /h g _{cat})	Composición molar fase gas (%)			
								H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	1.2	65	37	28	70	26	22.7	60.6	0.07	3.0	36.3
3.33	1.2	90	45	45	50	23	21.0	50.3	0.5	3.6	45.5
5	1.2	95	45	50	45	20	19.2	49.6	0.8	4.3	45.0
5	6	20	8	14	88	7	30.7	66.0	0.2	2.7	31.0
10	12	4.2	4	0.2	98	4	35.0	68.0	0.2	2.6	30.0

[T=498 K, P=29.3 bar, m_{cat}=0.1 g]

Los resultados obtenidos a velocidad espacial constante son informados en las filas 1 a 3 de la Tabla VII.10 y muestran que la conversión de xilitol (X_{Xil}) creció de 65 % (para

1% de xilitol en la alimentación) a 95 % (para 5% de xilitol), debido fundamentalmente al aumento de X_{Xil}^L (de 28% a 50%); la conversión a productos gaseosos (X_{Xil}^G) aumentó ligeramente de 37 a 45%. En contraste, el rendimiento a H_2 (η_{H_2}) disminuyó, debido principalmente a la caída de la selectividad S_{H_2} (de 70% a 45%, para soluciones de 1 y 5% de xilitol, respectivamente). Esta disminución de S_{H_2} con la concentración de xilitol, puede explicarse por el aumento de la conversión a productos líquidos (X_{Xil}^L), ya que algunas de las reacciones que generan productos líquidos consumen H_2 (hidrogenaciones) tal como se ve en el esquema de la Figura VII.2. El aumento del % de xilitol en la alimentación originó un efluente gaseoso con menor contenido de H_2 (60.6 y 50.3% para soluciones de 1 y 3.33% respectivamente) y mayor contenido de CO_2 (36.3 y 45.5% para soluciones de 1 y 5% respectivamente). Finalmente, los datos en Tabla VII.10 muestran que a $WHSV = 1.2 \text{ h}^{-1}$, la productividad a H_2 disminuyó (desde 22.7 hasta 19.2 $\text{mmol } H_2/\text{h } g_{cat}$) al aumentar la concentración de xilitol de 1 a 5%, lo cual se corresponde con la disminución del rendimiento desde 26 hasta 20% respectivamente.

El análisis de los valores incluidos en la Tabla VII.10 permiten también dilucidar qué ocurre cuando se varía la concentración de xilitol entre 1 y 10%, manteniendo constante el caudal total de alimentación y la masa de catalizador (filas 1, 4 y 5). Se observa que al aumentar la concentración de xilitol en la alimentación, la velocidad espacial ($WHSV, \text{h}^{-1}$) aumenta proporcionalmente y como es esperable la conversión total de xilitol (X_{Xil}), y la de xilitol a productos líquidos (X_{Xil}^L) y gaseosos (X_{Xil}^G) disminuyen considerablemente. Sin embargo la productividad a H_2 aumenta desde 22.7 hasta 35 $\text{mmol } H_2/\text{h } g_{cat}$ cuando la concentración de sustrato en la alimentación crece de 1 a 10%. Es

importante notar la significativa caída de la conversión a productos líquidos desde 28 a 0.2% (para 1 y 10% respectivamente), lo cual es interesante ya que en estas condiciones (10% de xilitol alimentado y $WHSV=12\text{ h}^{-1}$) se logró que el 95% del xilitol convertido genere una fase gaseosa con 68% de H_2 ($S_{H_2}=98\%$) y con un aumento de la productividad del 54% (de 22.7 a 35 $\text{mmol } H_2/\text{h g}_{\text{cat}}$). La fase gaseosa presentó menor contenido de CH_4 cuando la velocidad espacial fue mayor (menor conversión), mientras que la proporción molar de CO fue menor para el APR de xilitol 1%. Por otro lado el valor obtenido de productividad en APR de una solución de 10% de xilitol (35 $\text{mmol } H_2/\text{h g}_{\text{cat}}$) es comparable al obtenido por otros autores en bibliografía (42 $\text{mmol } H_2/\text{h g}_{\text{cat}}$) [3] con la misma concentración de alimentación (10%) pero con velocidad espacial de 2 h^{-1} (mayor tiempo de contacto) y un catalizador con mayor contenido de Pt(5%). Se observa que cuando la concentración de xilitol es de 10% es útil operar el APR a velocidades espaciales mayores, ya que nos permite procesar mayor cantidad de materia prima por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador, minimizando la generación de productos líquidos indeseables.

VII.4. Comparación de productividad entre reformado con vapor de agua y APR.

En el Capítulo V se estudió la producción de H_2 mediante el proceso de reformado con vapor agua de una solución de 10% de glicerol en agua; en particular, se optimizó un sistema de reacción con doble lecho catalítico que permitió alcanzar rendimientos a H_2 de 100% operando a presión atmosférica y 623 K. Este sistema no es apropiado para procesar materias primas con moléculas más grandes como xilitol o sorbitol, ya que se descomponen

térmicamente a estas temperaturas. El reformado en fase acuosa (APR) surgió como el método más adecuado para producir H_2 a partir de xilitol y sorbitol, debido a que se opera a menor temperatura (498 K) y en fase líquida.

En la Tabla VII.11 se muestran los valores máximos de productividad de H_2 obtenidos en esta Tesis para el reformado de glicerol con vapor de agua y APR de xilitol y sorbitol de soluciones acuosas de 10% wt de concentración del sustrato.

Tabla VII.11. Productividad obtenida con diferentes reactivos

Sustrato	Productividad (mmol H_2 /h g_{cat})
Glicerol (reformado con vapor de agua)	114
Xilitol (APR)	35
Sorbitol (APR)	29

El reformado con vapor de agua de glicerol muestra la mayor productividad (114 mmol H_2 /h g_{cat}), sin embargo la alta temperatura de operación (623 K) y el hecho de realizarse en fase gas implican una cantidad importante de energía que debe aportarse al proceso, lo cual tiene un costo asociado. Por otro lado, la composición de la fase gas que se obtuvo en el proceso de reformado con vapor de agua fue 70% de H_2 y 30% de CO_2 ; no se detectaron ni CO ni CH_4 lo cual significa menores costos de purificación del H_2 .

El APR de xilitol mostró mayor productividad (35 mmol H_2 /h g_{cat}) que el APR de sorbitol (29 mmol H_2 /h g_{cat}), indicando a medida que la molécula de reactivo es más compleja, también es mayor la complejidad del sistema de reacciones y esto deriva en menores productividades de H_2 ; en bibliografía se han reportado estudios de APR de

sustrato con diferentes estructuras, arribando a conclusiones similares [¡Error! Marcador no definido.,15]. Cabe mencionar que los resultados de APR de xilitol y sorbitol fueron obtenidos a WHSV de 12 h^{-1} , es decir alimentando 12 ml/h de solución (al 10% p/p), mientras que en el reformado en fase gas se alimentaron 6 ml/h de solución de la misma concentración.

VII.5. Conclusiones

La actividad de catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en reformado en fase acuosa de xilitol depende de la cantidad de metal. La conversión de xilitol aumentó con el contenido de metal expuesto, mientras que la proporción de xilitol convertido en productos líquidos y gaseosos mostró una fuerte dependencia de la relación entre la cantidad de sitios metálicos y sitios ácidos de los catalizadores.

La selectividad a H_2 mostró una leve disminución con el aumento de la conversión de xilitol, debido al consumo de H_2 en reacciones laterales. Sin embargo la composición de la fase gaseosa no tuvo variaciones significativas.

El rendimiento a H_2 aumenta cuando disminuye la velocidad espacial. Los catalizadores con mayor contenido de Pt muestran mejores rendimientos. Por otra parte cuando la velocidad espacial es alta, si bien es más bajo el rendimiento, la fracción de xilitol convertido que se transforma en productos gaseosos es mayor.

La productividad de H_2 mediante APR de xilitol empleando catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ está fuertemente influenciada por la concentración de Pt en la superficie del catalizador. Sin embargo para concentraciones de Pt superficial mayores a $50 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ este

efecto se atenúa, lo cual significa que a determinadas cargas de metal se consigue un valor máximo, y un aumento adicional del contenido de metal no repercute en la productividad de H₂. La productividad aumenta con el aumento de la concentración de xilitol en la alimentación (y por consiguiente de la velocidad espacial).

VII.6. Referencias

- [1] Wisniak, J.; Hershkowitz, M.; Leibowitz, R.; Stein, S. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 13 (1974) 75-79
- [2] Kirilin, A.; Tokarev, A.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Salmi, T.; Mikkola, J.-P.; Murzin, D. *Yu. Catal. Today* 223 (2014) 97-107
- [3] Kirilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Salmi, T.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. *Yu. Appl. Catal. A: General* 435-436 (2012) 172-180.
- [4] Kirilin, A.; Warna, J.; Tokarev, A.; Murzin, D. *Yu. Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4580-4588
- [5] Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*. Second Edition. John Wiley and Sons, Inc. New York, USA
- [6] Kirilin, A. V.; Hasse, B.; Tokarev, A. V.; Kustov, L. M.; Baeva, G. N.; Bragina, G. O.; Stakheev, A. Yu.; Rautio, A.-R.; Salmi, T.; Etzold, B. J. M.; Mikkola, J.-P.; Murzin, D. *Yu. Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 387-401
- [7] Godina, L.; Simakova, I.; Calvo, L.; Demidova, Y.; Tokarev, A.; Gilarranz, M.; Murzin, D. 24th North American Meeting, Pittsburgh, PA, Junio 2015
- [8] Vannice, M. A. *J. Catal.* 50 (1977) 228–236.
- [9] Shabaker, J. W.; Davda, R.R.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *J. Catal.* 215 (2003) 344–352
- [10] Murthy, M.; Esayan, M.; Lee, W.; Van Zee, J. W. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A29-A34
- [11] Cortright, R.D. 16th World Hydrogen Energy Conference. Lyon, France. Junio 2006
- [12] Rossetti, I.; Biffia, C.; Bianchi, C. L.; Nichele, V.; Signoretto, M.; Menegazzo, F.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A. *Appl. Catal. B: Environmental* 117–118 (2012) 384–396
- [13] Tjandra, S.; Anthony, R. G.; Akgerman, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2602-2607
- [14] Kim, T. W.; Park, H. J.; Yang, Y.-C.; Jeong, S.-Y.; Kim, C.-U. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 11509-11516
- [15] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 418 (2002) 964-967.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

VIII.1. Conclusiones

El hidrógeno tiene gran potencial como vector energético debido a los beneficios ambientales derivados de su utilización en reemplazo de los combustibles fósiles. El H₂ también es un valioso insumo de muchas industrias. Sin embargo, para que su uso sea verdaderamente sustentable, el método de producción debe ser neutro en cuanto a la generación de CO₂. El H₂ actualmente se produce por reformado de gas natural y por lo tanto, si bien su combustión no genera contaminación, si lo hace en su etapa de producción.

La producción de H₂ a partir de compuestos derivados de biomasa ofrece una alternativa en la cual el CO₂ que se genera es reciclado mediante la fotosíntesis para generar biomasa y así cerrar el ciclo. Asimismo, es interesante encontrar materias primas que se obtengan de la fracción de biomasa que no se utiliza en la industria alimenticia.

En esta tesis el estudio se enfocó en la producción de H₂ a partir de derivados oxigenados de biomasa. El glicerol es un subproducto, de muy bajo valor, de la industria del biodiesel, mientras que el sorbitol y el xilitol pueden ser obtenidos de biomasa lignocelulósica de desecho como paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, etc.

Con el objetivo de desarrollar un proceso viable desde el punto de vista técnico y económico para la producción selectiva de H₂ se estudió el reformado de glicerol con vapor de agua en un reactor de lecho fijo. En una primera etapa se determinaron las condiciones de reacción más adecuadas (temperatura, presión, concentración de glicerol) para producir H₂ empleando catalizadores de Pt(0.50% p/p) soportados.

Operando a 1 bar de presión y concentración de glicerol 10% p/p se evaluó el efecto de la temperatura de reacción en el rango 573-623 K y se encontró que a 623 K, la conversión de glicerol, la conversión a productos gaseosos y la selectividad a H₂ fueron mayores. También se estudió la influencia de la naturaleza del soporte empleado y para ello se prepararon y caracterizaron catalizadores de Pt(0.5% p/p) sobre SiO₂ (inerte), Al₂O₃ (ácido), TiO₂ (redox) y MgO (básico). Se concluyó que las propiedades ácido-base del soporte utilizado tienen una importante influencia en la producción de H₂ mediante el reformado de glicerol con vapor de agua. Sobre los catalizadores con mayor densidad de sitios ácidos se desfavorece la producción de H₂ (rendimientos menores), generándose mayormente productos en la fase líquida. Cuando se emplea MgO como soporte, el rendimiento crece pero los mejores resultados (mayor conversión total, mayor conversión productos gaseosos, mayor selectividad y mayor estabilidad) se obtienen cuando el soporte es SiO₂. Por otra parte, se determinó que para maximizar la producción de H₂ se debe favorecer la reacción de WGS; con este objetivo se diseñó un sistema de reacción de dos lechos catalíticos. En primer lugar se colocó el catalizador que mejor desempeño mostró en el reformado de glicerol con vapor de agua (Pt(0.50% p/p)/SiO₂) y separado por un sólido inerte se colocó a continuación un lecho de Pt(0.50% p/p)/TiO₂ que es muy activo en la reacción de WGS. Con este sistema se logró optimizar la producción de H₂ mediante e reformado de glicerol con vapor de agua obteniéndose el máximo rendimiento posible según la estequiometría (100%), sin desactivación durante 3 horas de reacción.

El reformado de polioles (xilitol y sorbitol) en un sistema continuo en fase acuosa es una alternativa atractiva para la producción selectiva de hidrógeno. El APR presenta ventajas muy importantes respecto de otros procesos para producir H₂ entre ellas:

- 1) temperaturas de operación bajas (498 K), lo cual elimina la necesidad de vaporizar la alimentación y la posibilidad de descomposición de los reactivos.
- 2) condiciones de operación en las cuales la reacción de WGS está favorecida (el CO producido es convertido en CO₂).
- 3) Se emplean reactivos (xilitol, sorbitol) derivados de azúcares de amplia disponibilidad en la naturaleza (particularmente en materiales de desecho como madera, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, etc.).
- 4) Es un proceso de una sola etapa.

La selección del catalizador es fundamental. Se emplearon catalizadores de Pt soportado y se determinó que el sólido elegido como soporte tiene un rol importante debido a que debe ser resistente a las condiciones de temperatura, presión y exceso de agua a las que se conduce este proceso. De esta manera, SiO₂ no es aplicable como soporte en APR, ya que perdió casi el 50% de su superficie BET después de 5 horas de reacción mientras que Al₂O₃ mostró mayor estabilidad en las citadas condiciones (su superficie BET disminuyó solo alrededor de 10%).

A 498 K y 29.3 bar el efluente gaseoso que se obtiene del APR de xilitol y sorbitol empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃ produjo sólo pequeñas cantidades de CO y CH₄, independientemente del contenido de metal y de la velocidad espacial. Este resultado confirmó que a 498 K la reacción de WGS está desplazada hacia los productos, mientras que reacciones de metanación de CO y CO₂ están desfavorecidas. Por otro lado la formación de coque durante APR de sorbitol fue baja (<1%), lo cual indica que las reacciones de formación de depósitos carbonosos también están desfavorecidas en las condiciones de reacción.

El estudio de la influencia de la concentración superficial de Pt en catalizadores soportados sobre Al_2O_3 empleados en APR de compuestos oxigenados mostró que a mayor contenido de metal se obtienen mayores productividades de H_2 . Sin embargo, para concentraciones de Pt superficial mayor a $50 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ se consiguió un valor máximo, y un aumento adicional del contenido de metal no tuvo efecto importante sobre la productividad de H_2 . La proporción de reactivo convertido en productos líquidos y gaseosos mostró una fuerte dependencia de la relación entre la cantidad de sitios metálicos y sitios ácidos de los catalizadores. Para el catalizador de mayor carga metálica (2.77% de Pt), a conversiones totales mayores a 50% la conversión a productos gaseosos fue mayor que la que se obtuvo con catalizadores de menor contenido de Pt y similares niveles de conversión total, mientras que la conversión a productos líquidos (indeseables) se mantiene constante alrededor del 25%. Este aumento en la fracción de reactivo convertido en productos gaseosos se debe probablemente a que aumenta la proporción de sitios metálicos (que catalizan las reacciones de deshidrogenación y decarbonilación) frente a la densidad de sitios ácidos del soporte (que catalizan las reacciones de deshidratación).

La conversión de xilitol y sorbitol fue casi completa a velocidades espaciales bajas (0.6 h^{-1}) y disminuyó como era esperable con el aumento de la velocidad espacial, mientras que la productividad de H_2 presentó un máximo para velocidad espacial de 1.8 h^{-1} en el caso del reformado en fase acuosa de sorbitol. Este máximo de la productividad de H_2 observado al variar WHSV, puede explicarse teniendo en cuenta que la productividad de H_2 (Pr_{H_2}) está relacionada al rendimiento de H_2 (η_{H_2}) y a la velocidad espacial (WHSV) según: $Pr_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{m_{\text{cat}}} = \eta_{\text{H}_2} \text{WHSV} \frac{11}{M_{\text{xil}}}$ (Ecuación VII-11). El rendimiento de H_2 disminuye cuando aumenta la velocidad espacial, de manera que

puede existir una velocidad espacial óptima que maximice la productividad en H₂. Por eso, si bien en APR de xilitol no se observó el máximo de productividad en el rango de WHSV estudiado (0.6-2.4 h⁻¹), es esperable que se encuentre desplazado hacia velocidades espaciales superiores a 2.4 h⁻¹. El tamaño de la molécula de reactivo también influye sobre el rendimiento de H₂. Con xilitol (poliol de 5 carbonos) se obtuvo mayor rendimiento (40%) mientras que con sorbitol (poliol de 6 carbonos) el mayor rendimiento obtenido fue 31%, probablemente debido a que reactivos de cadena carbonada más larga implican una mayor complejidad del sistema de reacciones posibles en APR.

Cuando se aumentó la concentración del poliol en la alimentación (de 1 a 5%) manteniendo constante la velocidad espacial, aumentó la conversión total y la conversión a productos líquidos, mientras que la conversión a productos gaseosos y la selectividad a H₂ disminuyeron significativamente; el rendimiento y la productividad de H₂ permanecieron casi sin variaciones. Cuando se aumentó la concentración de reactivo (de 1 a 10%) manteniendo el caudal constante (esto es variando WHSV), casi la totalidad del reactivo (95%) se convirtió en productos gaseosos con selectividad a H₂ de 98% y la productividad aumentó considerablemente (de 22.7 a 35 mmol H₂/h g_{cat}). Este aumento de la selectividad y productividad de H₂ se debe a que, en estas condiciones, las reacciones indeseables de formación de productos en las fase líquida (que consumen H₂) están desfavorecidas (conversión a productos líquidos=0.2%).

El reformado con vapor de agua de glicerol mostró mayor productividad (114 mmol H₂/h g_{cat}) que el APR de xilitol (35 mmol H₂/h g_{cat}) y sorbitol (29 mmol H₂/h g_{cat}). Sin embargo el reformado de glicerol se efectuó a 623 K mientras que el APR fue conducido a 498 K. Si bien la productividad en APR es menor que en reformado en fase

gas, el aporte de calor que requiere este proceso es mucho mayor debido a que se necesitan mayores temperaturas de reacción y vaporizar los reactivos, lo cual disminuye la eficiencia energética y lo hace menos atractivo. Por otro lado, el reformado en fase gas es inaplicable para reactivos como sorbitol y xilitol debido a la temperatura de ebullición de estos compuestos es muy alta.

VIII.2. Tareas futuras.

Aunque el soporte Al_2O_3 mostró buena estabilidad en las condiciones de reacción utilizadas en esta tesis, la densidad de sitios ácidos que presentó este sólido conduce a reacciones de deshidratación que forman principalmente productos en la fase líquida (indeseables). Por lo tanto, es un desafío importante desarrollar un catalizador soportado sobre un sólido que resista las condiciones de reacción y que sea lo más inerte posible, de manera de minimizar las reacciones laterales. Actualmente se planea realizar la preparación, caracterización y ensayos de actividad catalítica con catalizadores de Pt soportado sobre un material compuesto basado en Si-C, potencialmente muy atractivo dado que no presenta acidez y ha mostrado buena estabilidad de sus propiedades texturales cuando se lo emplea en ambientes acuosos.

A pesar de que en el APR de polioles no se observaron cambios importantes en la actividad y selectividad catalíticas durante los ensayos realizados (de hasta 12 h), existe la posibilidad de que la fase metálica sufra sinterización en las condiciones de temperatura y presión a las que se conduce el proceso. Por lo tanto, en experiencias futuras se planea hacer un estudio más exhaustivo de los catalizadores empleados en reacción con el fin de determinar las posibles modificaciones que puedan verificarse tanto en la fase metálica como en el soporte como consecuencia de las condiciones de temperatura, presión y exceso de agua a las que son expuestos los catalizadores en APR.