

Ana Valiente Torres

Valorización de glicerina mediante reformado en fase acuosa con catalizadores basados en níquel

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Arauzo Pérez, Jesús
García Nieto, Lucía

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Tesis Doctoral

**VALORIZACIÓN DE GLICERINA MEDIANTE
REFORMADO EN FASE ACUOSA CON
CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL**

Autor

Ana Valiente Torres

Director/es

Arauzo Pérez, Jesús
García Nieto, Lucía

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2013

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE



VALORIZACIÓN DE GLICERINA MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL

Memoria
que para optar al grado de
Doctor en Ingeniería Química
presenta
Ana Valiente Torres
Septiembre, 2013

Dr. D. Jesús Arauzo Pérez, Catedrático de Universidad, y **Dra. Dña. Lucía García Nieto**, Profesora Titular de Universidad, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada:

“VALORIZACIÓN DE GLICERINA MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente por Dña. Ana Valiente Torres, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza, a de septiembre de 2013.

Fdo.: Prof. Dr. Jesús Arauzo Pérez

Fdo.: Prof. Dra. Lucía García Nieto

AGRADECIMIENTOS

Expresar mi gratitud por el soporte financiero al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) por concederme la beca FPI (ref. BES-2008-6775) asociada al proyecto de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) ref. CTQ 2007-6284 titulado "Producción de hidrógeno a partir de bio-oil y glicerina por reformado en fase acuosa a alta presión", así como al proyecto del MICINN ref. ENE2010-18985 titulado "Reformado en fase acuosa de corrientes residuales de varios procesos industriales".

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Introducción	3
1.2 Objetivos	5
2. ANTECEDENTES	11
2.1 Introducción	11
2.2 Biocombustibles. Producción de biodiésel a partir de grasas vegetales	13
2.3 Tratamiento y refinado de la glicerina formada en el proceso de transesterificación	19
2.4 Revalorización de la glicerina: procesos, aplicaciones	21
2.4.1 Glicerina, propiedades y usos	21
2.4.2 Rutas de valorización de la glicerina	22
2.4.3 Procesos de obtención de hidrógeno y gas de síntesis a partir de glicerina	29
2.5 Proceso de reformado en fase acuosa	33
2.5.1 Termodinámica del proceso APR	34
2.5.2 Cinética y mecanismos de reacción de APR	36
2.6 Revisión bibliográfica de los catalizadores y alimentaciones estudiadas en el proceso de APR	38
3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	51
3.1 Preparación de catalizadores	51
3.1.1 Catalizadores coprecipitados	52
3.1.1.1 Preparación del precursor hidratado	54
3.1.1.2 Calcinación del precursor hidratado	58
3.1.1.3 Reducción del catalizador	60
3.1.2 Catalizadores impregnados a humedad incipiente	60
3.1.2.1 Preparación del catalizador	60
3.1.2.2 Calcinación del catalizador	63
3.1.2.3 Reducción del catalizador	64
3.2 Caracterización de los catalizadores	64
3.2.1 Análisis elemental	64
3.2.1.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	65
3.2.1.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	66
3.2.1.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa	67
3.2.1.4 Catalizadores impregnados	68
3.2.2 Adsorción de nitrógeno	68
3.2.2.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	69
3.2.2.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	70
3.2.2.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa	73
3.2.2.4 Catalizadores impregnados	74
3.2.3 Análisis por difracción de rayos X (XRD)	77
3.2.3.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	78
3.2.3.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	79
3.2.3.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa	81
3.2.3.4 Catalizadores impregnados	83
3.2.4 Reducción a temperatura programada	86
3.2.4.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	87
3.2.4.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	89
3.2.4.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa	91
3.2.4.4 Catalizadores impregnados	93
3.3 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores	95

4. MÉTODO EXPERIMENTAL	101
4.1 Sistema experimental	101
4.1.1 Sistema de alimentación	102
4.1.2 Controladores de flujo másico	103
4.1.3 Reactor	103
4.1.4 Horno eléctrico	104
4.1.5 Caja caliente	104
4.1.6 Controladores de temperatura y presión	105
4.1.7 Separador líquido-gas	106
4.1.8 Cromatógrafo de gases	106
4.1.9 Sistema de adquisición de datos y software	107
4.2 Análisis de los productos líquidos obtenidos en el proceso	107
4.2.1 Identificación de compuestos en el producto líquido	108
4.2.2 Cuantificación de los compuestos en el producto líquido	109
4.3 Materiales y reactivos	111
4.3.1 Compuestos oxigenados estudiados	111
4.3.2 Reactivos gaseosos	114
4.3.3 Reactivos líquidos	115
4.4 Definiciones y cálculos	116
4.4.1 Relación masa de catalizador/caudal de orgánico alimentado (W/m) y velocidad espacial ($WHSV (h^{-1})$)	116
4.4.2 Balance de masa	116
4.4.3 Composición fase gas, rendimiento fase gas y conversión de carbono a gas	116
4.4.4 Selectividad a hidrógeno y alcanos	118
4.4.5 Composición de la fase líquida, conversión del compuesto oxigenado alimentado, conversión de carbono a líquido y selectividades a los productos líquidos obtenidos en base al carbono contenido	119
4.5 Procedimiento experimental	121
4.6 Experimentos realizados	123
4.6.1 Reformado en fase acuosa de etilenglicol y estudio de las variables operacionales en el APR de glicerina	123
4.6.2 Catalizadores investigados en el reformado en fase acuosa de glicerina ..	126
4.6.3 Reformado catalítico en fase acuosa de una corriente residual de glicerina procedente de la fabricación del biodiésel (bio-glicerina)	128
4.6.4 Propuesta del mecanismo de reacción en el reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina	129
5. MECANISMO DE REACCIÓN EN EL REFORMADO EN FASE ACUOSA DE LA MOLÉCULA DE GLICERINA	133
5.1 Introducción	133
5.2 Mecanismo de reacción propuesto para el proceso de reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina	134
5.2.1 Ruta I: Formación de productos vía deshidrogenación de la molécula de glicerina a gliceraldehído	135
5.2.2 Ruta II: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo terminal de la molécula de glicerina	141
5.2.3 Ruta III: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo central de la molécula de glicerina	145
5.3 Experimentación realizada para establecer el mecanismo de reacción	147
5.3.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso	147

5.3.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	152
5.4 Resumen y discusión	157
6. ESTUDIO DE VARIABLES OPERACIONALES EN EL REFORMADO EN FASE ACUOSA	161
6.1 Reformado en fase acuosa de etilenglicol	162
<i>6.1.1 Influencia de la presión del sistema</i>	163
<i>6.1.2 Influencia de la relación masa catalizador/ caudal etilenglicol</i>	165
<i>6.1.3 Influencia del tipo de catalizador empleado en el proceso</i>	168
6.2 Reformado en fase acuosa de etilenglicol y glicerina. Estudio comparativo	170
<i>6.2.1 Comparación entre dos compuestos oxigenados: etilenglicol y glicerina. Influencia del tipo de catalizador</i>	170
<i>6.2.2 Caracterización del catalizador después de la reacción de reformado en fase acuosa</i>	174
6.3 Reformado en fase acuosa de glicerina. Estudio de variables operacionales	176
<i>6.3.1 Influencia de la presión del sistema</i>	177
<i>6.3.2 Influencia de la temperatura de reacción</i>	186
<i>6.3.3 Influencia del contenido de glicerina en la alimentación</i>	193
<i>6.3.4 Influencia del caudal de alimentación</i>	199
<i>6.3.5 Influencia de la relación masa catalizador/ caudal de glicerina (W/m)</i>	205
6.3 Resumen y discusión	211
7. CATALIZADORES INVESTIGADOS EN EL REFORMADO EN FASE ACUOSA DE GLICERINA	217
7.1 Introducción	217
7.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	220
<i>7.2.1 Influencia del contenido del níquel</i>	220
<i>7.2.2 Influencia de la temperatura de calcinación</i>	225
<i>7.2.3 Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	232
<i>7.2.4 Resumen y selección del catalizador</i>	239
7.3 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	242
<i>7.3.1 Análisis y discusión de los resultados del APR de glicerina</i>	242
<i>7.3.2 Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	250
<i>7.3.3 Resumen y selección del modificador más adecuado</i>	254
7.4 Catalizador Ni/Al-Mg coprecipitado con promotor de la fase activa	256
<i>7.4.1 Análisis y discusión de los resultados de APR de glicerina</i>	256
<i>7.4.2 Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	265
<i>7.4.4 Resumen y selección del promotor de la fase activa</i>	271
7.5 Catalizadores impregnados	272
<i>7.5.1 Análisis y discusión de los resultados de APR de glicerina</i>	273
<i>7.5.2 Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	282
<i>7.5.3 Resumen y selección del catalizador</i>	287
8. REFORMADO EN FASE ACUOSA DE UNA CORRIENTE RESIDUAL DE GLICERINA PROCEDENTE DE LA FABRICACIÓN DEL BIODIÉSEL	293
8.1 Influencia de la concentración de glicerina	295
<i>8.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso</i>	295
<i>8.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso</i>	298
8.2 Influencia de la composición del catalizador	303
<i>8.2.1 Influencia de la relación molar Ni/Al</i>	303
<i>8.2.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso</i>	303

8.2.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	308
8.2.2 <i>Influencia del promotor de la fase activa del catalizador Ni/Al-Mg</i>	311
8.2.2.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso	311
8.2.2.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	316
8.3 Resumen y discusión	320
9. RESUMEN Y CONCLUSIONES	327
9.1 Resumen	327
9.2 Conclusiones	333
10. BIBLIOGRAFÍA	341

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Introducción	3
1.2 Objetivos	5

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

La presente Tesis se ha llevado a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) en el marco de los proyectos de investigación titulados "*Producción de hidrógeno a partir de bio-oil y glicerina por reformado en fase acuosa a alta presión*" y "*Reformado en fase acuosa de corrientes residuales de varios procesos industriales*", con el apoyo financiero proporcionado por el Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) y el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) (referencia proyectos: CTQ 2007-62841 y ENE2010-18985, respectivamente).

Este grupo de investigación tiene gran experiencia en la conversión termoquímica y en la revalorización de diversas clases de residuos, en particular lignocelulósicos. La actividad investigadora del grupo estuvo inicialmente centrada en la descomposición térmica de los residuos lignocelulósicos (Arauzo 1986; Bilbao y cols., 1987a, 1987b, 1988, 1989a, 1989b, 1989c, 1990a, Millera 1988) además de la medición de perfiles de temperatura y el modelado de maderas con diferentes tamaños (Bilbao y cols., 1991, 1992a, 1992b, 1993a, 1993b, 1994, 1995, 1996, 1997; Murillo 1992; Salvador 1993).

Otras líneas de investigación han sido dedicadas a la gasificación de la biomasa (Bilbao y cols., 1990b; García-Bacaicoa y cols., 1991), aportando un cambio de escala hasta la construcción de una planta piloto (Usón 1993; García-Bacaicoa y cols., 1994). Más recientemente, se iniciaron investigaciones destinadas a la pirólisis y gasificación de fangos y lodos procedentes de estaciones de depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR) (Ábreo 2010; Aznar 2010; Fonts 2010) y otro tipo de residuos sólidos como las harinas cárnicas y su aprovechamiento energético (Cascarosa 2012).

En las conversiones termoquímicas de residuos lignocelulósicos se introdujeron catalizadores como resultado de la experiencia adquirida por el miembro del grupo, Prof. Dr. Jesús Arauzo, a través de varias estancias de investigación en la Universidad de Waterloo (Canadá) (Arauzo y cols., 1994a, 1994b y 1997). Otros estudios se realizaron con la finalidad de analizar el efecto de varios parámetros tales como la relación masa catalizador/caudal de biomasa, el uso de dióxido de carbono como agente gasificante o la relación vapor de agua/biomasa (García 1997; García y cols., 1998a, 1999, 2001a). El

efecto de la calcinación y las condiciones de reducción durante la preparación del catalizador, además de la adición de modificadores, como el Mg, el La o el Co sobre los catalizadores Ni/Al fueron también investigados (García y cols., 1998b, 2001b, 2002; Martínez y cols., 2003; Bona y cols., 2008).

El siguiente avance en los trabajos realizados se centró en estudiar la conversión catalítica del líquido de pirólisis de biomasa, también llamado bio-oil, como consecuencia de los conocimientos adquiridos por el miembro del grupo, la Dra. Lucia García, durante una estancia de investigación en el National Renewable Energy Laboratory (NREL) en Colorado (EE.UU.) (García y cols., 2000). Estudios preliminares, utilizando ácido acético y acetol como compuestos modelo representativos de los principales componentes del bio-oil, en el reformado con vapor de agua tanto no catalítico, como catalítico empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados, se iniciaron en una instalación de lecho fluidizado (Galdámez y cols., 2005 y Ramos y cols., 2007).

Los catalizadores Ni/Al coprecipitados, preparados con contenidos estequiométricos de Ni de tipo hidrotalcita, demostraron ser eficaces en el reformado catalítico de compuestos derivados de biomasa con vapor de agua. Sin embargo, la rápida desactivación por deposición de coque fue un inconveniente que no se ha superado todavía. La adición de Mg y La como modificadores del soporte resultó ser una mejora en la gasificación del coque generado en el proceso, aunque la conversión de carbono a gas y el rendimiento a hidrógeno disminuyó, y por tanto la eficacia del reformado catalítico.

También se han llevado a cabo trabajos de investigación para optimizar la carga de Ni en la preparación de los catalizadores por el método de coprecipitación con incremento del pH, resultando ser más efectivo el catalizador con un contenido en níquel del 28,5% en peso, a 650 °C en el reformado catalítico de compuestos modelo del bio-oil (Bimbela 2010; Bimbela y cols., 2007). Por otra parte, la mayoría de los catalizadores comerciales empleados en el reformado con vapor de agua han sido diseñados para aplicaciones de lecho fijo, presentando una inadecuada resistencia mecánica en instalaciones con reactores de lecho fluidizado o arrastrado. La adición de promotores, tales como Mg, mejora la resistencia mecánica del catalizador (Arauzo et al. 1994a y 1994b), aunque en estos trabajos no se realizaron las medidas de atrición. Por esta razón, se inició una línea de investigación estudiando diferentes estrategias con el fin de minimizar los depósitos de coque en el reformado de la fracción acuosa de los líquidos de pirólisis con vapor de agua en lecho

fluidizado, para la producción de un gas rico en hidrógeno o gas de síntesis. Estas estrategias incluyeron la preparación de catalizadores con diferentes promotores (Ca y Mg), modificando la atmósfera de reacción mediante la adición de pequeñas cantidades de oxígeno y la utilización de diferentes configuraciones del sistema experimental, además se realizaron pruebas de resistencia a la atrición del catalizador (Medrano y cols., 2008, 2009; Medrano 2010).

Actualmente, parte de las investigaciones llevadas a cabo por este grupo de investigación se han centrado en elevar la rentabilidad del proceso de producción del biodiésel mediante la revalorización de la glicerina que se genera como subproducto. Dentro de las rutas de aprovechamiento energético se encuentra el reformado en fase acuosa (APR) que permite su transformación en gases (hidrógeno, gas de síntesis o metano) y la obtención de productos químicos valiosos, donde cabe destacar el 1,2-propanediol con numerosas aplicaciones.

A lo largo de este trabajo, se han desarrollado catalizadores que permitan obtener compuestos de interés industrial a partir de la transformación de la glicerina mediante la tecnología de APR. La investigación ha estado enfocada en el empleo de catalizadores de níquel por ser efectivos en diversos procesos de reformado, por su disponibilidad y su precio relativamente económico. Estos catalizadores deben poseer una elevada actividad para que tenga lugar la reacción de intercambio (WGS), obteniéndose el hidrógeno necesario para producirse las correspondientes reacciones de deshidratación/hidrogenación en las que se ven involucrados los productos químicos que se obtienen en la fase líquida.

1.2 Objetivos

El principal objetivo en esta tesis doctoral ha sido el estudio de la conversión de la glicerina a través del reformado en fase acuosa (APR), en productos tanto gaseosos como líquidos, empleando catalizadores heterogéneos y una instalación con un reactor de lecho fijo que trabaja en continuo. Para lograr el objetivo principal se han establecido una serie de objetivos parciales:

- Puesta a punto de la instalación de lecho fijo, así como del método de análisis de los gases y los líquidos que se generan en el proceso mediante cromatografía de gases

empleando dos equipos, para los gases un micro GC con dos detectores TCD y para el análisis de los líquidos recogidos un GC-FID.

- Estudio de las principales variables operacionales del reformado en fase acuosa de glicerina (presión, temperatura de reacción, contenido en glicerina de la disolución de alimentación, velocidad espacial y caudal de alimentación).
- Preparación y caracterización de catalizadores de Ni/Al coprecipitados con distintos contenidos en níquel (15, 28, 41 y 54 % atómico relativo de Ni) calcinados a dos temperaturas distintas (500 y 750 °C). Selección del contenido en níquel más adecuado para el proceso. Modificación del soporte preparando catalizadores coprecipitados Ni/Al-modificador (Mg, La y Ti) y catalizadores impregnados Ni/Al₂O₃, Ni/MgO, Ni/La₂O₃ y Ni/TiO₂. Selección del modificador más adecuado para el proceso. Modificación de la fase activa del catalizador Ni/AlMg añadiendo distintos promotores (Co, Cu, Ce, Sn y Pt).
- Estudio del comportamiento de los mejores catalizadores (Ni/AlMg, NiCo/AlMg, NiPt/AlMg y NiSn/AlMg) con una muestra real de glicerina procedente de una corriente residual de la fabricación de biodiésel sintetizada y acondicionada en el laboratorio. Comparación con los resultados obtenidos con glicerina reactivo químico.
- Estudio del mecanismo más probable que tiene lugar en el APR de glicerina. El principal propósito es entender la química involucrada en las reacciones del proceso e identificar los principales productos intermedios que se originan. Con esta finalidad, se han estudiado distintos compuestos analizados en los líquidos producidos en la reacción, como son etilenglicol, acetol, 1,2-propanediol o ácido acético.

Esta Tesis se ha estructurado en diferentes capítulos que muestran el trabajo realizado con el fin de lograr los objetivos anteriormente mencionados. En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica que muestra los estudios sobre la conversión de la glicerina, para su aprovechamiento en la producción de hidrógeno y otros productos químicos valiosos. Este modelo de revalorización y recuperación podría ser implantado en un sistema donde es posible la producción de energía, combustibles y productos químicos valiosos a partir de corrientes residuales de procesos tales como, la producción de bioetanol y biodiésel que puedan ser enviados y procesados dentro de una biorrefinería central. Además, en este capítulo se recoge una revisión de los catalizadores utilizados en APR.

En el Capítulo 3 se presenta la preparación, principalmente por dos métodos: coprecipitación e impregnación, y caracterización de los diferentes catalizadores investigados en este trabajo, con el fin de realizar un estudio de su actividad, selectividad y de la distribución obtenida tanto a productos gaseosos como a productos líquidos. Una descripción detallada del sistema experimental, además de los equipos y métodos de análisis utilizados en la identificación y cuantificación de los productos gaseosos y líquidos obtenidos en la reacción, así como los materiales utilizados se exponen en el Capítulo 4.

Los resultados experimentales y su discusión se presentan en los capítulos 5, 6, 7 y 8. En el Capítulo 5 se ha estudiado el mecanismo de reacción junto con las reacciones químicas involucradas en el APR de la molécula de glicerina, incluyendo productos detectados, bien primarios o secundarios, así como intermedios de reacción altamente reactivos, observándose de esta manera dos tipos de rutas: la fragmentación de los enlaces C-C por descarbonilación, o a través de una reacción retro-aldólica y la ruptura del enlace C-O mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación.

El estudio del efecto de varios parámetros en APR se ha analizado en el Capítulo 6. El control de las principales condiciones operacionales de este proceso como son la presión, temperatura de la reacción, velocidad espacial, caudal y concentración de la alimentación influyen sobre la selectividad hacia un tipo u otro de reacciones y rutas dando lugar a una mezcla gaseosa rica en metano o en hidrógeno, o a una corriente líquida altamente selectiva a propilenglicol, o bien una alta conversión a productos líquidos sin apenas formarse gases. La elección de estas variables supone un desafío frente a la selectividad del proceso.

El estudio experimental con los diferentes catalizadores preparados se presenta en el Capítulo 7. Se analiza el rendimiento de los diferentes catalizadores preparados sobre el proceso de APR. La influencia del contenido en níquel en los catalizadores Ni/Al, así como la temperatura de calcinación. La adición de modificadores del soporte en el catalizador Ni/Al (Mg, La y Ti). Y por último, el añadir pequeñas cantidades de promotores al catalizador Ni/AlMg (Co, Cu, Ce, Pt y Sn) comprobando su eficacia para seleccionar los mejores catalizadores para el proceso.

El reformado en fase acuosa empleando como alimentación una disolución de glicerina obtenida como subproducto de la fabricación de biodiésel se presenta en el Capítulo 8. En este capítulo se ha empleado glicerina procedente de la fabricación de

INTRODUCCIÓN

biodiésel en el laboratorio, la cual fue sometida a un proceso de purificación (bio-glicerina). A su vez, se ha estudiado la influencia de la concentración (2, 5 y 10 % en peso) de los dos tipos de glicerina alimentada (reactivo químico y bio-glicerina), y la influencia del catalizador (Ni/AlMg, NiCo/AlMg, NiPt/AlMg y NiSn/AlMg) así como su posible desactivación.

Los resúmenes al final de los capítulos 5, 6, 7 y 8 junto con las principales conclusiones del trabajo se encuentran contenidos en el Capítulo 9.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

2.1 Introducción	11
2.2 Biocombustibles. Producción de biodiésel a partir de grasas vegetales.....	13
2.3 Tratamiento y refinado de la glicerina formada en el proceso de transesterificación	19
2.4 Revalorización de la glicerina: procesos, aplicaciones	21
2.4.1 Glicerina, propiedades y usos.....	21
2.4.2 Rutas de valorización de la glicerina	22
2.4.3 Procesos de obtención de hidrógeno y gas de síntesis a partir de glicerina.	29
2.4.3.1 Reformado con vapor de agua	30
2.4.3.2 Oxidación parcial (gasificación)	31
2.4.3.3 Reformado autotérmico	31
2.4.3.4 Reformado en fase acuosa (APR)	32
2.4.3.5 Reformado con agua supercrítica.....	32
2.5 Proceso de reformado en fase acuosa.....	33
2.5.1 Termodinámica del proceso APR	34
2.5.2 Cinética y mecanismos de reacción de APR.....	36
2.6 Revisión bibliográfica de los catalizadores y alimentaciones estudiadas en el proceso de APR	38

2. ANTECEDENTES

2.1 Introducción

Actualmente la sociedad tienen un gran desafío por delante en cuestión de desarrollo sostenible. El crecimiento económico, la protección ambiental y el progreso social deben desarrollarse conjuntamente, especialmente teniendo en cuenta que la huella del hombre está aumentando en todo el planeta año tras año. En este contexto, la producción de energía necesita un cambio importante para conseguir un desarrollo sostenible. La producción de energía basada en el carbono en la actualidad depende de los combustibles fósiles, como el carbón, nafta y gas natural, aunque nuevas alternativas se abren paso como los biocombustibles y productos químicos basados en fuentes renovables. En este nuevo escenario, la biomasa está siendo cada vez más considerada debido a su potencial uso como fuente de energía y como fuente de carbono para la industria química. Diversos procesos pueden ser utilizados para convertir la biomasa en energía. La biomasa puede ser transformada en un gas combustible mediante la gasificación, convertida a través de procesos bioquímicos en bio-alcoholes, convertida en biodiesel, transformada en bio-oil mediante pirólisis rápida o transformada en un gas de síntesis a partir del cual productos químicos y combustibles pueden ser sintetizados (Briens y cols., 2008).

La biorrefinería, donde varios procesos de conversión primaria se combinan y se integran con separaciones sofisticadas y operaciones posteriores de mejora, es una forma atractiva de trabajar debido a que se maximiza la utilización de la biomasa en productos valiosos. De esta manera la conversión de la biomasa en combustibles, como el biodiésel o bioetanol, y productos químicos se podría implementar en un sistema de biorrefinería donde se combinarián varios procesos para maximizar los beneficios económicos y ambientales al mismo tiempo que se reduciría al mínimo la contaminación emitida (Demirbas, 2009; Briens y cols., 2008). Este nuevo enfoque de biorrefinería haría posible la producción de energía, combustibles y productos químicos valiosos a partir de residuos de procesos tales como, la producción de bioetanol y biodiesel que podrían ser enviados y procesados en un complejo de biorrefinería central.

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama del concepto en sí de biorrefinería según los trabajos realizados por Demirbas (2009); Kokossis y Yang (2010). La conversión de biomasa se puede realizar a través de la conversión bioquímica o termoquímica. Los procesos termoquímicos comprenden principalmente cuatro rutas de conversión:

gasificación, pirólisis, combustión y licuefacción hidrotérmica directa. Las materias primas biomásicas se pueden utilizar como un combustible sólido o bien convertirse en líquido o gas para la producción de energía eléctrica, calor, productos químicos o combustibles gaseosos o líquidos.

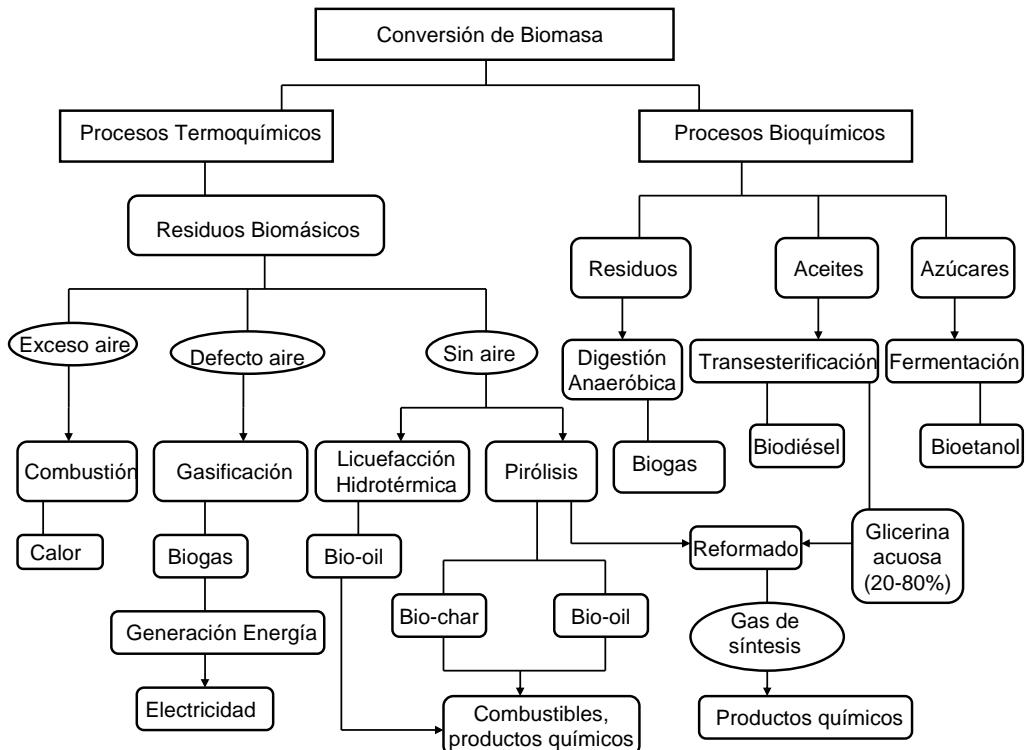


Figura 2.1 Diagrama esquemático del concepto biorrefinería (Adaptación Demirbas 2009; Kokossis y Yang 2010)

Las políticas llevadas a cabo en los últimos años por gobiernos de numerosos países de la Unión Europea, han promovido el uso y la producción a escala industrial de biocombustibles, tales como el bio-etanol y el biodiésel, y respaldado este compromiso con apoyo financiero como parte de una estrategia para fomentar las energías renovables (Wiesenthal y cols., 2009).

En concreto para el biodiésel el principal problema para su producción es su elevado coste de fabricación, debido principalmente al precio de las materias primas. La fabricación de biodiésel de una manera sostenible, requiere la optimización de su proceso de producción y el aumento masivo en la utilización de la glicerina subproducto generada en el proceso. Desde el punto de vista de la integración de procesos, la conversión de la glicerina es una posibilidad atractiva, barata y altamente disponible para la producción de hidrógeno y de productos químicos valiosos.

Por lo tanto, las aplicaciones de la glicerina para la producción de diferentes sustancias químicas o el reformado para obtener H₂ y la producción de gas de síntesis, hacen más atractivo este trabajo, ya que se centra en la conversión termoquímica de un tipo concreto de biomasa, la glicerina, subproducto de la reacción de transesterificación.

2.2 Biocombustibles. Producción de biodiésel a partir de grasas vegetales

Los biocombustibles pueden clasificarse en primera, segunda y tercera generación de acuerdo al tipo de materia prima que se utiliza para elaborar el combustible. Los biocombustibles de primera generación son aquellos producidos a partir de biomasa comestible, son los que despiertan mayor preocupación debido a que la materia prima utilizada son cultivos alimentarios y conllevan el agotamiento del suelo y su deforestación. Entre ellos destacan el maíz, la caña de azúcar y la soja para elaborar bioetanol y biodiésel utilizando la tecnología de la fermentación y la transesterificación respectivamente. Los biocombustibles de segunda generación utilizan como materia prima los residuos de alimentación, biomasa celulósica (hierbas, juncos y los residuos agrícolas como tallos de maíz). Esta biomasa tiene un alto contenido lignocelulósico, por lo que tiene componentes difíciles de degradar y que proporcionan poca eficiencia en la conversión de estos en bioetanol o biodiésel, lo que deriva en el principal problema, un rendimiento económico bajo. Las tecnologías utilizadas en el tratamiento de esta biomasa suele ser la fermentación o bien un proceso termoquímico que gasifica la biomasa y luego se licúa obteniéndose biomasa líquida. Frente a todas estas dificultades, el campo en el que se investiga en la actualidad es la generación de biocombustibles a partir de microalgas, organismos unicelulares fotosintéticos: son los llamados biocombustibles de tercera generación.

Existen cuatro métodos distintos para producir biodiésel: el uso directo o la mezcla de aceites como combustibles, las microemulsiones, las reacciones de craqueo térmico (pirólisis) y el proceso de transesterificación (Koh y Ghazi 2011). Otras tecnologías alternativas en la producción de biodiésel son: transesterificación no catalítica con metanol en condiciones supercríticas, o bien mediante un hidrotratamiento de los aceites y grasas (Helwani y cols., 2009).

- Uso directo o mezclas de aceites: En la década de los años 80 se llevaron a cabo estudios en motores que disponían de cámaras de precombustión utilizando mezclas de combustibles y ciertas cantidades de aceites vegetales, llegando a la

conclusión que el uso directo de aceites vegetales no proporciona un funcionamiento satisfactorio en los motores diésel. Este comportamiento es debido principalmente a su elevada viscosidad, naturaleza ácida (contenido de ácidos grasos libres), reacciones de oxidación y polimerización durante el almacenamiento y combustión en el motor, y formación de depósitos carbonosos. Éstos son los mayores problemas que presentaban la sustitución directa de los combustibles diésel por aceites (Ma y Hanna, 1999).

- Microemulsiones: Para resolver el problema de la alta viscosidad de los aceites vegetales y su uso directo en los motores, se realizaron estudios de microemulsiones de los aceites con disolventes polares como metanol, etanol y 1-butanol. Sin embargo a largo plazo, las microemulsiones dan lugar a grandes depósitos de carbono además de una combustión incompleta y un aumento considerable en la viscosidad del aceite empleado (Ziejewski y cols., 1984).
- Craqueo térmico o pirólisis: La pirólisis puede aplicarse a aceites vegetales, grasas animales, ácidos grasos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos para producir biocombustibles. Pioch y cols. (1993) realizaron el craqueo térmico de distintos tipos de aceite (copra, palma) utilizando como catalizador $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 450 °C para producir gases, líquidos y sólidos de baja masa molecular. La fase orgánica del condensado fue separada mostrando una composición química similar a la de los combustibles fósiles. Sin embargo, a pesar de que con los años se hayan ido optimizando estos estudios, la tecnología es demasiado cara para los rendimientos tan pequeños que se obtienen.
- Transesterificación o metanolisis: Actualmente, el proceso más utilizado para la producción de biodiésel es la transesterificación de triglicéridos, también llamada metanolisis. Por medio de este proceso se obtiene un biocombustible de primera generación. Este mecanismo consiste en la reacción de grasas o aceites vegetales (triglicéridos) con metanol, formando ésteres metílicos (bodiésel) y glicerina. Con el objetivo de mejorar la velocidad y rendimiento de esta reacción generalmente se usa un catalizador. Se trata de un proceso reversible, por ello se utiliza exceso de alcohol con el objetivo de desplazar el equilibrio hacia los productos. Para completar el mecanismo de transesterificación de forma estequiométrica, se necesita una relación molar de alcohol a triglicérido de 3:1 (Vicente y cols., 2004). Esta

relación llevada a la práctica debe ser mayor para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos de reacción y dar lugar al mayor rendimiento posible a éster. Según el trabajo realizado por Freedman y cols., (1984) la relación alcohol-aceite necesaria para completar la reacción en una única etapa es de 6:1. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la reacción de transesterificación de ácidos vegetales y grasas animales:

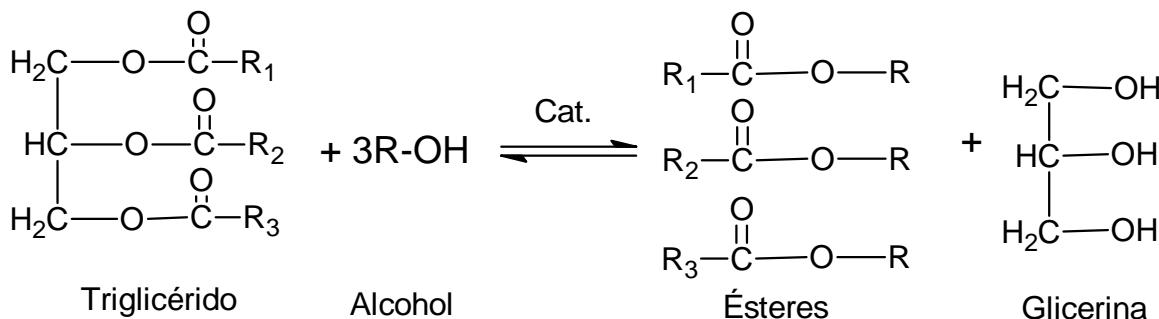


Figura 2.2 Reacción de transesterificación en la elaboración de biodiesel

Las variables a considerar en este proceso son principalmente el tipo de alcohol, catalizador a utilizar (ácido o básico), temperatura de reacción, relación molar alcohol: aceite, contenido en agua y ácidos grasos libres. Entre todos los alcoholes que pueden ser utilizados en el mecanismo de transesterificación se destacan metanol, etanol, propanol y butanol (Ma y Hanna 1999). El metanol y el etanol son los más utilizados, especialmente el metanol debido a su bajo coste y a sus ventajas tanto físicas como químicas, ya que se trata de un alcohol polar de cadena corta.

Esta reacción puede ser catalizada por bases, ácidos o enzimas. Las bases empleadas normalmente son hidróxidos (NaOH, KOH), carbonatos obtenidos a partir de metales alcalinos o alcóxidos de potasio y sodio (metóxidos, epóxidos, propóxidos y butóxidos). El ácido sulfúrico, el ácido sulfónico o el ácido clorhídrico forman parte del grupo de ácidos que pueden desempeñar la función de catalizador en este proceso. Las lipasas, enzimas que se usan en el organismo para disgregar las grasas de los alimentos, de manera que éstos puedan ser absorbidos, pueden utilizarse en este caso también como catalizador.

A pesar de poderse emplear diversos tipos de catalizadores, la transesterificación catalizada por bases es mucho más rápida y por ello, resulta la más comúnmente utilizada, si bien existen una serie de inconvenientes. En la transesterificación catalizada por bases, los triglicéridos contenidos en los aceites o grasas y el alcohol deben ser anhidros ya que la

presencia de agua produce otro tipo de reacción conocida como saponificación, obteniéndose jabones, disminuyendo la producción de ésteres y haciendo que la separación de éstos de la glicerina se dificulte considerablemente. Si el aceite o la grasa empleada como materia prima en el proceso contiene cantidades significativas de ácidos grasos libres, el empleo de un catalizador alcalino no es deseable ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador para formar jabón y agua a través de una reacción de saponificación, como se muestra en la Figura 2.3:

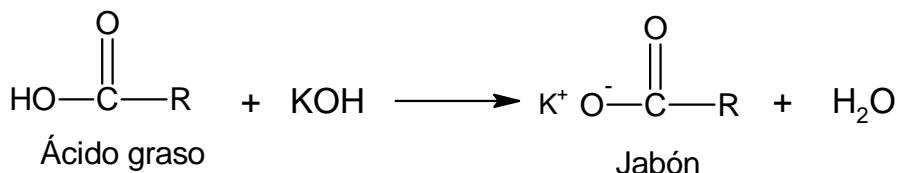
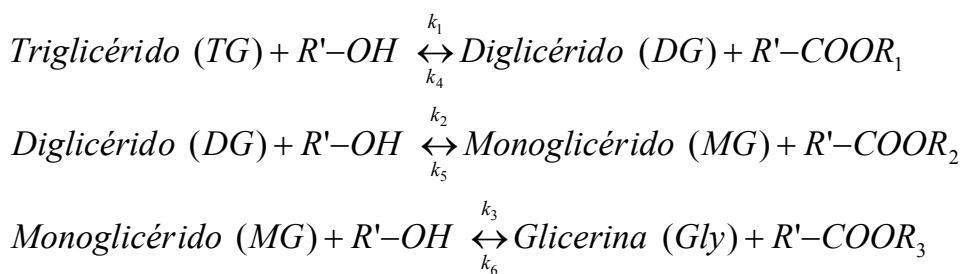


Figura 2.3 Reacción de saponificación de los ácidos grasos libres

Si el nivel de ácidos grasos libres está por encima del 5%, el jabón inhibe la separación de los ésteres metílicos de la glicerina contribuyendo a la formación de una emulsión durante el lavado con agua. Para estos casos, es mejor emplear un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico. Este proceso se puede usar como un pretratamiento para transformar una alimentación con elevados niveles de ácidos grasos libres a ésteres disminuyendo el nivel de éstos. A continuación la materia prima pretratada, ya con niveles inferiores de ácidos grasos libres, puede ser transesterificada con un catalizador alcalino para convertir los triglicéridos a ésteres (Van Gerpen, 2005).

La transesterificación es una reacción reversible que transcurre en tres etapas. El metanol al mezclarse con la base, que actúa de catalizador, es desprotonado generándose un nucleófilo más fuerte ($\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^-$ (ión metóxido) + H_2O) el cual es capaz de romper las moléculas de los ácidos grasos del aceite con mayor facilidad, el triglicérido se convierte en diglicérido, monoglicérido y finalmente a glicerina a través de sucesivas reacciones reversibles (Vicente y cols., 2004):



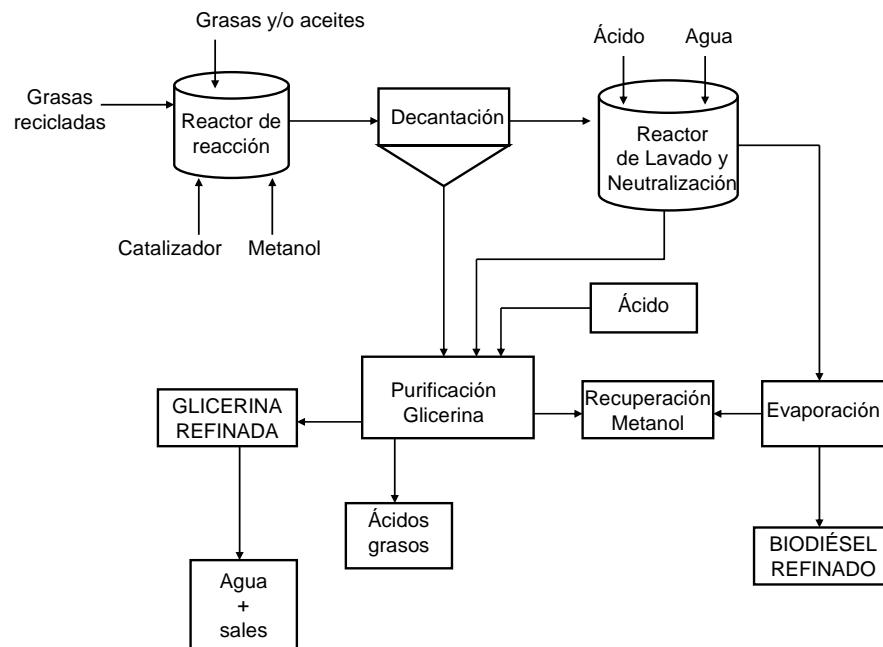


Figura 2.4 Esquema general del proceso de obtención de biodiésel por transesterificación
(Adaptación Marchetti y cols., 2007)

El proceso de obtención de biodiésel se presenta en la Figura 2.4. La reacción de transesterificación se realiza normalmente en un reactor discontinuo agitado a temperatura entre 60-80 °C, normalmente el catalizador es básico pero si la materia prima contiene una elevada concentración de ácidos grasos se utiliza un catalizador ácido (Helwani y cols., 2009). Tras la etapa de separación o decantación de las fases formadas, el biodiésel es lavado con agua. Esta etapa de lavado se destina a eliminar cualquier catalizador restante, jabón, sales, metanol, o glicerina del biodiésel. El sodio o el potasio, dependiendo del catalizador empleado, se encuentra como glicerato de potasio, metóxido de potasio y jabones de potasio, solubles en la fase orgánica donde se encuentra la glicerina después de la reacción. El metanol en exceso tiende a actuar como un estabilizante y puede retardar la separación. Sin embargo, este exceso de metanol no es retirado de la corriente de reacción hasta después de que la glicerina y los ésteres metílicos se separan debido a la reversibilidad en la reacción de transesterificación.

Para neutralizar el biodiésel se emplean disoluciones de ácidos diluidos eliminando el catalizador residual y separar los jabones formados durante la reacción los cuales reaccionan con el ácido formando sales solubles en agua y ácidos grasos libres. Finalmente, el biodiésel es separado de la mezcla de reacción por evaporación, normalmente mediante un rotavapor a vacío, y la glicerina es recuperada para su purificación. Dependiendo de este proceso, la pureza final de la glicerina cruda es de aproximadamente 20-50%. La corriente

de glicerina que sale del separador contiene algo del exceso de metanol empleado en el proceso, gran parte del catalizador y jabón. En esta forma, la glicerina tiene poco valor y se trata de un residuo peligroso debido al contenido en metanol.

- Transesterificación no catalítica en condiciones supercríticas: En comparación con la transesterificación catalítica convencional de aceites y grasas vegetales, el método con metanol supercrítico ofrece algunas ventajas. En primer lugar, no es necesario el uso de un catalizador, haciendo que el proceso de refinado del biodiésel sea más simple. En segundo lugar, la reacción supercrítica necesita un tiempo de reacción más corto (2-4 min) que la reacción de transesterificación catalítica tradicional (1-6 h), obteniéndose igualmente conversiones muy altas. Por último, en el método supercrítico no influye ni el contenido en agua ni la presencia de ácidos grasos libres lo que permite mayor variedad de materias primas como el aceite de fritura, el cual posee una elevada acidez y contenido en agua. Las principales desventajas de este método supercrítico se derivan en la alta presión y temperatura exigida por el proceso, así como en la elevada relación metanol: aceite (42:1) frente a una relación 6:1 del método tradicional (Saka y cols., 2006).
- Hidrotratamiento de aceites y grasas: Otra vía es mediante un hidrotratamiento de los triglicéridos contenidos en la materia prima, permitiendo la producción de hidrocarburos. Esta vía de reacción implica en primera instancia una hidrogenación de los enlaces C-C de los aceites vegetales seguido por la producción de alkanos a través de tres vías diferentes: hidrodesoxigenación, descarbonilación y/o descarboxilación. Los alkanos de cadena lineal obtenidos por estas vías de reacción pueden sufrir isomerización, o craqueo para producir alkanos más ligeros (Huber y cols., 2007). Los principales subproductos de reacción son CO, CO₂ y propano. El hidrotratamiento se utiliza para producir directamente alkanos líquidos renovables de cadena desde C15 a C18, partiendo de fracciones de ácidos grasos de distintos tipos de aceites. Las condiciones estándar del proceso de hidrotratamiento de hidrocarburos oxigenados son 150-300 °C con catalizadores del tipo Pt-SiO₂/Al₂O₃ (Huber y Dumesic 2006). Las ventajas del hidrotratamiento sobre la transesterificación es que principalmente esta tecnología es compatible con la infraestructura actual, además el proceso conduce a un producto desoxigenado y estable así que, es completamente compatible con los combustibles diesel derivados de petróleo, y presenta un bajo contenido de azufre.

2.3 Tratamiento y refinado de la glicerina formada en el proceso de transesterificación

En la actualidad, existen numerosos procesos que han sido desarrollados para purificar la glicerina cruda. La mayoría de estos procesos de refinado se basan en la destilación simple de la glicerina, ya que conduce a un elevado rendimiento y alta pureza. La destilación a vacío es eficaz en la recuperación de glicerina cuando hay presencia de altas concentraciones de sales. Además, se pueden aplicar innovadoras técnicas de intercambio iónico (Lancronon y Fedders, 2008). Otros posibles procesos para la purificación de glicerina cruda se centran en tratamientos químicos y físicos o en la combinación de ambos. Entre estos últimos métodos de purificación cabe destacar el propuesto por Manosak y cols., (2011) que consiste en tres etapas secuenciales de carácter físico-químico:

- Primera etapa: Los niveles de ácidos grasos libres y el contenido en sales se reducen mediante acidificación. Los ácidos empleados pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético hasta el pH deseado, en el intervalo de pH 1-6 según sea el ácido utilizado. Al cabo del tiempo aparecen dos o tres capas distintas: una capa superior que corresponde con los ácidos grasos libres, la capa media rica en glicerina y en la parte inferior las sales inorgánicas. La capa superior se elimina por decantación y la capa intermedia rica en glicerina se separa de las sales inorgánicas por filtración. La aparición de dos o tres capas dependerá de si los H^+ del ácido pueden convertir la mayor parte del jabón insoluble en ácidos grasos libres ($R-COONa + H^+ \rightarrow R-COOH + Na^+$) y el exceso del anión del ácido (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^-) se puede acoplar con los iones sodio de la sales para formar las especies relativamente insolubles Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , CH_3COONa en disolución acuosa, que precipitan en la capa inferior. La precipitación de estas sales dependerá además del contenido en agua y del pH en el que se realizó la acidificación de la glicerina cruda. Sin embargo, cuando se acidifica con CH_3COOH las sales inorgánicas no llegan a precipitar debido a la elevada solubilidad en agua de la sal que se forma (CH_3COONa).
- Segunda etapa: Se lleva a cabo la purificación de la glicerina por extracción con un disolvente polar. Los disolventes utilizados suelen ser metanol, etanol y propanol promoviendo la precipitación de las sales. Mediante esta etapa se obtienen dos fases, una que contiene glicerina/alcohol en la parte superior y la otra donde

cristalizan las sales en la parte inferior, separándose por decantación. La glicerina así obtenida se somete a un proceso de evaporación para eliminar el disolvente.

El propanol es el disolvente que menor proporción de precipitado genera, debido a que la solubilidad de las sales NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 o CH_3COONa en alcohol desciende conforme aumenta el número de átomos de carbono del disolvente ($\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, respectivamente). Realizando estas dos etapas de tratamiento la glicerina refinada obtenida fue de un 93% de pureza en peso según se muestra en el trabajo de Kongjao y cols., (2010).

- Tercera etapa: La eliminación del color de la glicerina purificada, así como restos de ácidos grasos se reducen mediante adsorción con carbón activado. Al añadir esta tercera etapa la pureza de la glicerina se incrementa hasta un 96% en peso (Manosak y cols., 2011).

Otros autores cuyos estudios se centran en la purificación de la glicerina cruda obtenida en la fabricación del biodiésel por tratamientos físico-químicos son Kongjao (2010) y Hájek y Skopal (2010). En el trabajo llevado a cabo por Manosak y cols., (2011) obtuvieron resultados más satisfactorios en cuanto a mayor pureza de la glicerina y menor coloración frente a los resultados del trabajo de Kongjao (2010), siendo la principal diferencia entre ambos métodos el empleo del carbón activo en la decoloración de la capa de glicerina. Hájek y Skopal (2010) emplean una variación en el tratamiento físico-químico en la purificación de la glicerina cruda con respecto a los otros dos autores nombrados, llevando a cabo una saponificación de los ésteres que quedan en la fase de la glicerina cruda previa a la etapa de la neutralización:

- Saponificación previa: Con el fin de obtener ácidos grasos libres, los ésteres remanentes en la fase de la glicerina cruda se saponifican con hidróxido de potasio, antes de llevar a cabo la neutralización, con una relación molar de KOH: ésteres de 1:1, formándose así jabones, que serán separados por centrifugación, y posteriormente neutralizados.



- Etapa neutralización: Mediante la adición de un ácido fuerte, se produce la neutralización de los jabones, presentes en la fase de la glicerina cruda debida a la saponificación del aceite, transformándolos en ácidos grasos libres y en una sal inorgánica, que dependiendo de la naturaleza del ácido utilizado formará un precipitado o bien se encontrará disuelta en la glicerina.



Tras este tratamiento es posible obtener glicerina de una pureza de un 85% en peso, siendo el resto principalmente agua sin la presencia de ésteres. La fase orgánica contiene un 95% de ácidos grasos libres y una pequeña cantidad de ésteres, ya que la saponificación no se llega a completar totalmente. Las principales ventajas de este tratamiento son que la impureza principal de la glicerina obtenida es agua y, en el caso de usar ácido fosfórico, el subproducto que se genera se puede emplear como fertilizante, además es un método de refinado mucho más barato que la destilación.

2.4 Revalorización de la glicerina: procesos, aplicaciones

2.4.1 Glicerina, propiedades y usos

La glicerina es un líquido higroscópico, viscoso, inodoro e incoloro. La glicerina pura no es propensa a la oxidación en condiciones normales de almacenamiento, pero se descompone por calentamiento. Se presenta en forma de líquido a una temperatura ambiental de 25 °C. Posee una viscosidad alta, y tiene un sabor dulce como otros polialcoholes.

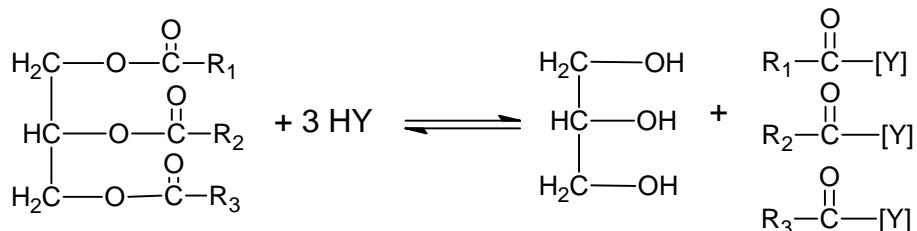


Figura 2.5 Síntesis de glicerina a partir de aceites y grasas

Actualmente la mayor parte de la glicerina que se obtiene a partir de grasas animales y aceites vegetales se consigue o bien mediante reacciones de saponificación, correspondiendo con la hidrólisis básica de ésteres para formar un alcohol y la correspondiente sal del ácido carboxílico en la formación de jabones (Figura 2.5, Y=ONa), como subproducto en la reacción de transesterificación en la elaboración del biodiesel (Figura 2.5, Y=OCH₃), o por hidrólisis dando lugar a glicerina y ácidos grasos (Figura 2.5, Y=OH).

La glicerina se conoce como reactivo químico desde hace al menos dos siglos, pero su comercialización ha sufrido un aumento considerable en los últimos años debido a su formación en grandes cantidades como subproducto en la producción del biodiésel, lo que ha devaluado su valor. Por esta causa se hace necesaria la recuperación y revalorización de la glicerina pudiendo así reducir el coste total de producción de biodiésel. La glicerina es un producto muy versátil y desde 1945, se han documentado alrededor de 1583 usos diferentes (Claude, 1999). Casi dos terceras partes de los usos industriales de la glicerina están relacionadas con la alimentación (23%), cuidado personal (24%), cuidado oral (16%) y tabaco (12%). Estudios realizados por Adhikari y Fernando revelaron que la glicerina y sus derivados pueden mezclarse con la gasolina basándose en los diagramas de fases ternarios. La reacción de la glicerina con alcoholes o alkanos puede producir éteres que podrían tener propiedades adecuadas para su uso como combustibles o disolventes (Adhikari y cols., 2009, Fernando y cols., 2007). La glicerina también puede usarse para producir una gran variedad de productos químicos mediante reacciones de esterificación, oxidación y deshidratación, entre otras además de combustibles incluyendo el hidrógeno (Behr y cols., 2007).

2.4.2 Rutas de valorización de la glicerina

La glicerina es una materia prima muy importante en procesos de biorrefinería debido a su elevada disponibilidad como subproducto en la producción de biodiésel. El mercado de la glicerina ha reaccionado frente a la creciente disponibilidad de glicerina reduciendo su valor rápidamente. Algunos estudios muestran como el precio de producción de biodiésel varía inversamente con las variaciones en el valor de mercado de la glicerina (Chiu y cols., 2006). Este hecho ha provocado una caída pronunciada en el precio de la glicerina, provocando que muchas empresas lo eliminan como si se tratase de un residuo sin aprovecharlo en procesos posteriores, ya que por la alta concentración de sales disueltas que contiene, el coste de purificarlo es alto. Este hecho conlleva la necesidad de encontrar nuevos usos para el exceso de glicerina que se haya actualmente en el mercado.

Aunque la glicerina puede ser quemada como combustible, también puede ser transformada en importantes productos químicos básicos. Su naturaleza implica que puede oxidarse, reducirse, halogenarse, eterificarse, y esterificarse para obtener variados productos químicos básicos.

En la Figura 2.6 se resume y se identifican una serie de posibilidades en el consumo del exceso que existe actualmente de glicerina en el mercado. Al considerarse la glicerina como una fuente altamente disponible y de bajo precio, como causa de la elevada producción del biodiésel, se podría situar en una unidad de biorrefinería como materia prima renovable y análogo a las unidades de la industria petroquímica como el metano o el etileno. De esta manera la glicerina se sitúa como punto de partida para la producción de un gran número de materiales. La industria petroquímica describe familias de productos derivados desde su construcción más básica en bloques como la *familia del etileno*. Dentro del contexto de la biorrefinería, la Figura 2.6 sugiere como punto de partida la *familia de la glicerina* de numerosos productos químicos básicos (Zheng y cols., 2008).

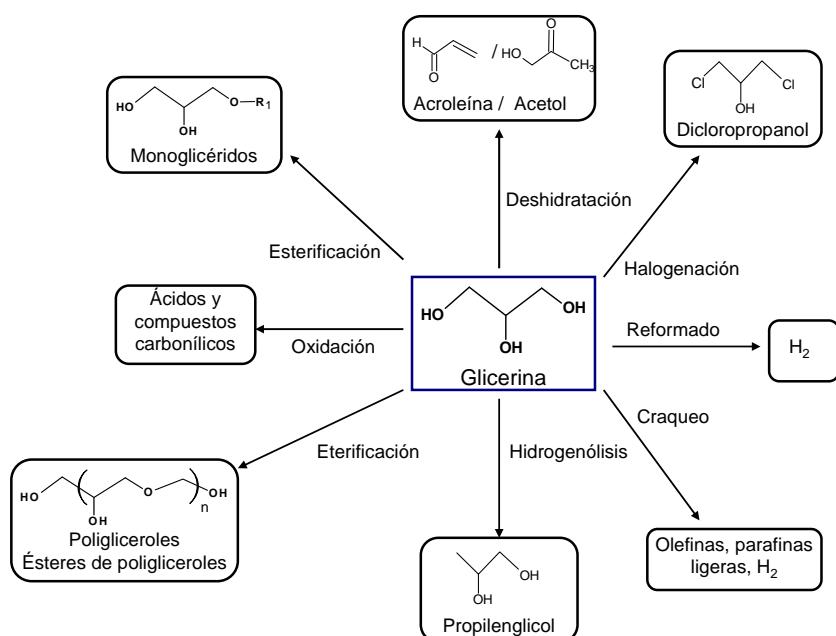


Figura 2.6 Principales rutas de valorización de la glicerina (Adaptación Zheng y cols., 2008)

La glicerina se puede convertir fácilmente en importantes productos químicos básicos al disponer de tres grupos hidroxilos. Al ser la glicerina un recurso renovable combinado con el alto desarrollo de los procesos catalíticos, se propone como ruta limpia y competitiva frente al petróleo. Por lo tanto, en un futuro cercano los productos químicos básicos obtenidos a partir de la glicerina serán competitivos frente a los obtenidos de fuentes como el petróleo. Además, la conversión de la glicerina en productos químicos básicos también puede resolver el problema del excedente de glicerina en el mercado ayudando a reducir el precio del biodiésel.

Las principales rutas de valorización de la glicerina que se representan en la Figura 2.6 pueden resumirse conforme al siguiente esquema basándose en los procesos y catalizadores empleados con dicha finalidad:

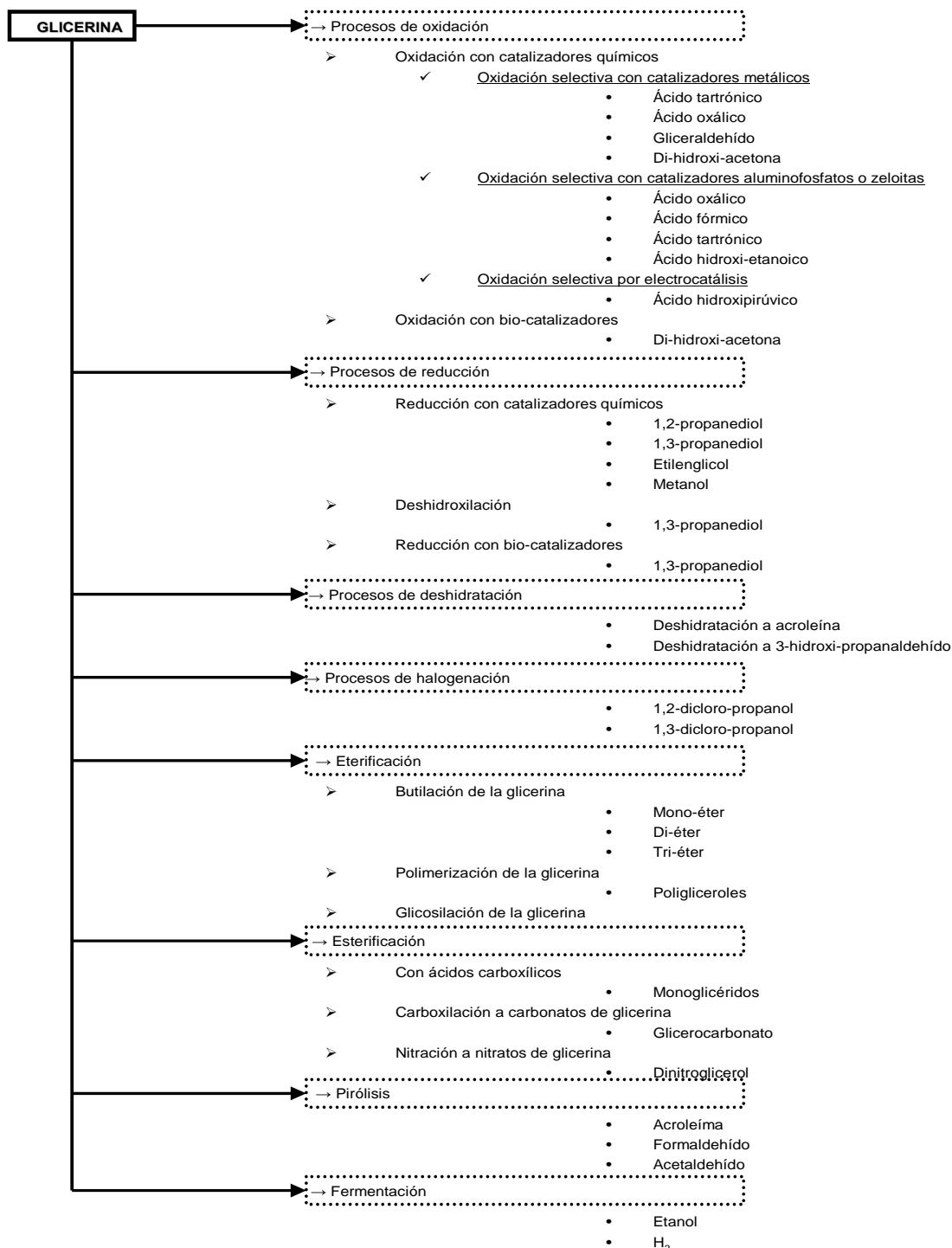


Figura 2.7 Recopilación de las rutas principales en la derivatización de la glicerina

En la Figura 2.7 se observa como puede tener lugar la conversión de la glicerina en distintos tipos de productos químicos, lo cual depende principalmente del proceso o reacción química utilizada con dicha finalidad, así como el tipo de catalizador:

a) Esterificación o transesterificación a monoglicerídos:

Los monoésteres de glicerina pueden ser preparados por esterificación con ácidos carboxílicos, o bien mediante transesterificación con sus ésteres metílicos. Se pueden utilizar como emulsionantes en la industria alimentaria, en la cosmética, así como en la elaboración de productos farmacéuticos. Corma y cols., (2005) investigaron catalizadores basados en hidrotalcitas básicas de Lewis para transformar oleato de metilo y glicerina a ésteres, que son valiosos como agentes tensioactivos y emulsionantes. Otra técnica empleada en la obtención de ésteres es la síntesis mediante la carboxilación de la glicerina a carbonato de glicerina, para ello el óxido de etileno reacciona en primer lugar con CO₂ para producir carbonato de etileno cíclico que después reacciona con la glicerina para producir carbonato de glicerina y etilenglicol. Este producto puede ser utilizado como disolvente con numerosas aplicaciones (barnices, pegamentos, cosméticos, productos farmacéuticos), se trata de un disolvente útil para plásticos y resinas, tales como acetato de celulosa, nylon, nitrocelulosa, y poliacrilonitrilo (Chiu y cols., 2008).

b) Oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos:

La oxidación de la glicerina conduce a una amplia y compleja ruta de reacción en la que un gran número de productos tales como la dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrónico, pueden ser obtenidos. Estos productos, particularmente el ácido tartrónico y el ácido glicérico, se utilizan como agentes quelantes y son potencialmente muy valiosos ya que se pueden utilizar como compuestos intermedios en la síntesis de productos de química fina y de nuevos polímeros (Zhou y cols., 2008). Cuando el grupo secundario hidroxi de la glicerina se oxida selectivamente, se forma la di-hidroxiacetona. Este producto, además de su utilización en cosméticos, también tiene otras aplicaciones como monómero principal en la producción de biomateriales poliméricos. Si se produce la oxidación del grupo hidroxi primario de la glicerina da lugar a la formación del gliceraldehído. La oxidación adicional de este producto produce ácidos carboxílicos empleados como polímeros o emulsionantes biodegradables (Behr y cols., 2008). Dependiendo de las condiciones de reacción y el metal empleado como catalizador, la reacción puede ser dirigida hacia la oxidación del grupo hidroxi primario o secundario. Los catalizadores de platino son más selectivos en la oxidación de los alcoholes primarios, siendo el producto principal en la oxidación de la glicerina con un catalizador de platino soportado sobre carbón vegetal el ácido glicérico, con una pequeña cantidad de di-hidroxiacetona formada en dicha reacción (Demirel y cols., 2007).

c) Deshidratación a acroleína o acetol:

La *acroleína* además de poder obtenerse a partir de la oxidación del propileno, derivado del petróleo, también puede ser obtenida mediante la deshidratación de la glicerina bien en fase líquida o fase gas empleando catalizadores heterogéneos como zeolitas y alúmina. Se trata de un producto químico intermedio importante en la producción del ácido acrílico y sus ésteres, en la obtención de polímeros superabsorbentes o detergentes (Zhou y cols., 2008). Tsukuda y cols., (2007) investigaron la producción de acroleína a partir de la deshidratación en fase vapor de la glicerina sobre catalizadores heteropolíácidos soportados en sílice, en su estudio llegaron a alcanzar una selectividad hacia la acroleína del 85% a 275 °C y una atmósfera de presión observándose como el tamaño de los mesoporos del soporte de sílice afectaba sobre la actividad catalítica y proponiendo una posible ruta de reacción a través del intermedio de reacción 3-hidroxipropanal. Otra tecnología para obtener acroleína empleando glicerina como materia prima es mediante el reformado con agua supercrítica, donde los productos principales son metanol, acetaldehído, acroleína, propanal, y 2-propen-1-ol. Ott y cols., (2006) estudiaron como afectaba la adición de un ácido mineral sobre el rendimiento a acroleína en este proceso, evitando la corrosión con la adición de distintas cantidades de electrolitos tales como el ZnSO₄ obteniendo una conversión del 50% y una selectividad máxima del 75% a una temperatura de 360 °C y 25 MPa. Otras investigaciones realizadas por Corma y cols., (2008) obtuvieron acroleína como producto principal mediante reacción en fase gaseosa de glicerina con zeolitas como catalizadores en un reactor de lecho fluidizado, mostrando las numerosas reacciones consecutivas y paralelas como la deshidratación, transferencia de hidrógeno catalizadas por los sitios ácidos del catalizador.

La glicerina se puede deshidratar para producir acroleína o hidroxiacetona (acetol) dependiendo del proceso utilizado. Los catalizadores ácidos son eficaces en la producción acroleína (Corma y cols., 2008; Ott y cols., 2006) mientras que el cobre cataliza selectivamente la deshidratación de la glicerina en hidroxiacetona (Sato y cols., 2008), que puede ser fácilmente hidrogenado a 1,2-propanodiol. El *acetol*, conocido también como hidroxiacetona, forma parte del principio activo básico del que se componen todas las cremas solares bronceadoras además, es un producto intermedio en la formación de propilenglicol a partir de glicerina. En el trabajo realizado por Sato y cols., (2008) el reformado en fase vapor de trioles y dioles sobre catalizadores de cobre impregnados en diferentes soportes mostró como el cobre es un metal eficaz en la deshidratación de la glicerina para producir hidroxiacetona en las condiciones del trabajo empleadas, 250 °C a

presión atmosférica, proponiendo un mecanismo de reacción para la deshidratación de la glicerina para formar hidroxiacetona produciéndose a través de la deshidratación y desprotonación acompañada de una reacción de tautomerización por parte de la glicerina.

d) Reducción o hidrogenólisis a propilenglicol:

A través de la hidrogenólisis selectiva de la glicerina en presencia de catalizadores metálicos y de hidrógeno se puede obtener 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, productos de partida para la fabricación de polímeros, o etilenglicol. El *1,3-propanodiol* es un producto químico de alto valor que se utiliza principalmente en fibras de poliéster, policarbonatos, poliuretanos y recubrimientos. Actualmente es producido catalíticamente a partir de derivados del petróleo como el óxido de etileno. Si bien el 1,3-propanodiol se usa principalmente como material de partida de polímeros, el *1,2-propanodiol* se usa en la fabricación de resinas de poliéster, detergentes líquidos, productos farmacéuticos, aditivo en cosméticos, sabores y fragancias, pinturas, como fluido hidráulico, lubricante o agente anticongelante, como producto de partida para disolventes, emulsionantes y plastificantes. La forma actual de su fabricación a nivel industrial es la hidrólisis del óxido de propileno con agua a temperaturas entre 125 y 200 °C a una presión de 20 bar (Zhou y cols., 2008; Behr y cols., 2008).

Existen diferentes vías de efectuar el proceso de hidrogenólisis de la glicerina hacia el producto *1,2-propanodiol*. Montassier y cols., (1988) estudiaron la hidrogenólisis de glicerina en unas condiciones de operación de 30 MPa con un flujo de H₂, una temperatura de 260 °C, empleando catalizadores Cu-Raney, Ru, Rh e Ir. Observaron que en presencia del catalizador Cu-Raney el principal producto de reacción es el 1,2-propanodiol, mostrando este catalizador una actividad hidrogenolítica pobre hacia los enlaces C-C pero siendo un catalizador eficaz para la hidrogenación y deshidrogenación de los enlaces C-O. Por otro lado, la hidrogenólisis de glicerina sobre catalizadores heterogéneos con unas condiciones de 8 MPa con un flujo de H₂ a 180 °C fue investigado por Chaminad y cols., (2004). Estos autores emplearon otro tipo de catalizadores basados en Cu, Pd y Rh soportados en ZnO, carbono y alúmina utilizando diferentes disolventes (agua, sulfolano y dioxanos). Además, añadieron un aditivo (ácido tungstico, H₂WO₄) que modifica y mejora la selectividad. Obtuvieron unos resultados del 100% de selectividad en 1,2-propanodiol usando como disolvente agua en presencia del catalizador CuO/ZnO. También Dassari y cols., (2005) emplearon el proceso de hidrogenólisis para producir 1,2-propanodiol a partir de una disolución concentrada de glicerina. El catalizador más eficaz fue el cromito de

cobre, produciendo un 73% de 1,2propanodiol en condiciones moderadas de reacción (1,4 MPa con un flujo de H₂ y 200 °C). Los autores propusieron un mecanismo de reacción en dos etapas. La primera etapa implica la formación de la hidroxiacetona por deshidratación de la glicerina llevada a cabo a presión atmosférica, mientras que en la segunda etapa se desarrolla la hidrogenación de la hidroxiacetona la cual requiere de una presión parcial de hidrógeno.

Sin embargo, en la obtención del *1,3-propanodiol* los catalizadores heterogéneos no son muy selectivos. Los sistemas más notorios para convertir la glicerina a 1,3-propanodiol son los catalizadores homogéneos como el complejo [Rh (CO)₂ (acac)] que conduce a una conversión selectiva del 21% a 1,3-propanodiol a temperatura ambiente y presión atmosférica, así como algunos biocatalizadores. Algunas enzimas y microorganismos pueden convertir la glicerina en 3-hidroxipropanal mediante una reacción enzimática en un solo paso a temperatura ambiente y presión atmosférica con rendimientos del 85% de manera altamente selectiva (Behr y cols., 2008).

e) Halogenación a dicloro-propanol:

La halogenación de la glicerina tiene el propósito principal de la producción de 1,3-dicloro-propanol ya que se trata del intermedio en la síntesis de la epiclorhidrina. La epiclorhidrina es el material de partida en la producción de materiales como las resinas epóxicas, elastómeros sintéticos y en la industria para la fabricación de papel. El procedimiento para producir 1,3-dicloropropanol se realiza a partir de glicerina pura o sin procesar, tal como se obtiene en el proceso de producción de biodiésel, con ácido clorhídrico gaseoso, en la presencia de diversos ácidos orgánicos como catalizadores. La reacción se controla a una temperatura entre 80 y 180 °C con una presión de ácido clorhídrico de 0,5 MPa. A continuación se produce la formación del epóxido por la adición de NaOH, obteniéndose epiclorhidrina (Spadlo y cols., 1994; Zheng y cols., 2008).

f) Esterificación a poligliceroles y ésteres de poligliceroles:

En la actualidad los poligliceroles y los ésteres de poligliceroles han ganado importancia en productos como los tensoactivos biodegradables, lubricantes, cosméticos y aditivos en los alimentos, forman parte del metacrilato y se utilizan para tratamientos en la madera para mejorar su estabilidad. Los poligliceroles y los ésteres de poligliceroles se obtienen a partir de la oligomerización de la glicerina y la esterificación o transesterificación de los oligómeros con ácidos grasos o ésteres de metilo, en el cual las

unidades de glicerina se van uniendo a través de sus grupos hidroxí primarios. Normalmente, las reacciones se realizan en presencia de catalizadores homogéneos de modo que se obtiene una mezcla de poligliceroles. Los catalizadores homogéneos pueden producir oligómeros principalmente lineales, mientras que los catalizadores heterogéneos predominan los oligómeros ramificados (Zhou y cols., 2008; Zheng y cols., 2008). En el trabajo realizado por Barrault y cols., (2002) comparan dos catalizadores heterogéneos (MgO y Cs-MCM-41) en la síntesis selectiva de poligliceroles y ésteres de poligliceroles, mostrando en sus resultados como el MgO conduce a una alta selectividad hacia los ésteres de glicerina (89%), mientras que el catalizador mesoporoso Cs-MCM-41 conduce a cantidades mayores de diglicerina (54%).

g) Pirólisis para obtener olefinas e hidrógeno:

El proceso de pirólisis de la glicerina produce combustibles líquidos a bajas temperaturas (400-600 °C), y productos gaseosos a altas temperaturas (750 °C). El grupo de investigación de Stein y cols., (1983) estudiaron la pirólisis de la glicerina operando en un flujo laminar a 0,1 MPa con temperaturas comprendidas entre 650 y 700 °C. Los principales productos gaseosos obtenidos fueron CO, H₂, C₂H₄, y CH₄, en orden decreciente según los rendimientos alcanzados, además prácticamente no se detectó CO₂. Los resultados también demostraron que los productos iniciales de descomposición de la glicerina por pirólisis son CO, acetaldehído y acroleína. El acetaldehído y la acroleína se descomponen para producir principalmente CO, H₂, C₂H₄, y CH₄.

h) Fermentación:

La fermentación de la glicerina se centra en la producción de hidrógeno y etanol. Existen numerosos estudios acerca de la fermentación microbiológica de la glicerina. Ito y cols., (2005) llevaron a cabo un estudio empleando glicerina procedente del proceso de fabricación del biodiésel y la bacteria Enterobacter Aerogenes. El rendimiento a H₂ y la producción a etanol fueron considerablemente inferiores al aumentar la concentración de residuos del biodiésel y comparando los resultados con la misma concentración de glicerina pura debido al elevado contenido en sales.

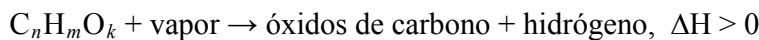
2.4.3 Procesos de obtención de hidrógeno y gas de síntesis a partir de glicerina

La glicerina resulta ser un buen candidato a convertirse en una fuente de obtención de hidrógeno de manera renovable. Su conversión en hidrógeno o gas de síntesis puede

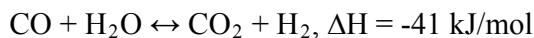
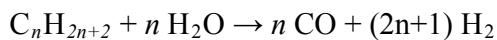
alcanzarse mediante un proceso de reformado, por medio de distintos tipos de técnicas: reformado con vapor de agua (SR), oxidación parcial o gasificación (PO), reformado autotérmico (ATR), reformado en fase acuosa (APR) y reformado en agua supercrítica (SCW). Estas vías de reacción dependen de las propiedades del catalizador utilizado, generalmente los catalizadores de Ni, Pt y Ru favorecen la producción de hidrógeno, así como el efecto de las variables como son la temperatura, la presión y la relación de los reactivos, todos estos factores tienen que ser considerados a la hora de evaluar el rendimiento de H₂ de cada proceso.

2.4.3.1 Reformado con vapor de agua

El reformado con vapor de agua es el método más conocido en la industria química para la producción de hidrógeno. En presencia de un catalizador la alimentación se convierte mayoritariamente en hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Se trata de un proceso altamente endotérmico. En general, el proceso puede ser representado de la siguiente manera:



El reformado con vapor de agua de los hidrocarburos ha sido el método preferido durante muchas décadas para la producción a escala industrial de hidrógeno. Los procesos de reformado implican la división de los hidrocarburos en presencia de agua y la reacción de intercambio *water-gas shift* (WGS) como se detalla a continuación:



La primera etapa es altamente endotérmica, captando más calor del que se desprende de la reacción de intercambio *water-gas shift* (WGS). Por lo tanto, el conjunto del reformado con vapor es un proceso endotérmico (Ahmed y Krumpelt, 2001). Termodinámicamente, el reformado con vapor de agua está favorecido a altas temperaturas y bajas presiones; sin embargo, la reacción de intercambio (WGS) está desfavorecida a altas temperaturas y no se encuentra afectada por la presión lo que conduce a la formación de CO (Vaidya y Rodrigues, 2009). Numerosos estudios se han realizado de la reacción de reformado con vapor de agua para producir hidrógeno a partir de etanol, materias primas biológicas, etcétera. Algunos de estos estudios han sido encaminados a la producción de hidrógeno a partir de glicerina a través del proceso de reformado con vapor, utilizándose catalizadores basados en níquel entre otros. Zhang y cols., (2007) estudiaron la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de etanol y glicerina sobre catalizadores metálicos de Ir,

Co y Ni soportados en CeO₂. Los resultados de estos autores muestran como el catalizador Ir/CeO₂ dio una conversión completa de la glicerina a 400 °C, mientras que la conversión total al emplear los catalizadores Co/CeO₂ y Ni/CeO₂ tuvo lugar a 425 y 450 °C, respectivamente. Otros autores como Iriondo y cols., (2008) llevaron a cabo el reformado de glicerina con vapor de agua utilizando catalizadores de Ni soportados con alúmina usando diferentes promotores (Mg, Zr, Ce y La). Su estudio concluye que el empleo de estos promotores aumenta la selectividad a hidrógeno del proceso, logrando la conversión completa de la glicerina a 600 °C, con una velocidad espacial de 2,5 h⁻¹ y a presión atmosférica.

2.4.3.2 Oxidación parcial (gasificación)

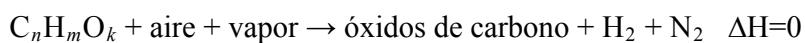
En el proceso de oxidación parcial, la alimentación reacciona con oxígeno en proporciones menores a las estequiométricas. Como resultado de la reacción de oxidación se produce calor y altas temperaturas. Si se añade un exceso de aire, toda la alimentación será oxidada y se producirá principalmente dióxido de carbono y agua, además la reacción puede llevarse a cabo con o sin catalizador. El proceso puede representarse de la siguiente manera:



El calor generado por la reacción de oxidación eleva la temperatura del gas a más de 1000 °C siendo relativamente sencillo reformar el gas formado (Ahmed y Krumpelt, 2001; Adhikari y cols., 2009).

2.4.3.3 Reformado autotérmico

El proceso autotérmico combina el efecto de la oxidación parcial y del reformado con vapor de agua alimentando combustible, aire y agua juntos en el reactor, llevándose a cabo en presencia de un catalizador el cual determina la extensión de las reacciones de oxidación y de reformado con vapor de agua. Este proceso puede ser descrito del siguiente modo:



La reacción de reformado con vapor de agua absorbe parte del calor generado por la reacción de oxidación, lo que limita la temperatura máxima en el reactor. El resultado neto es una reacción ligeramente exotérmica, pero con la finalidad de conseguir la conversión y selectividad deseada se hace necesario usar un catalizador apropiado para el proceso (Ahmed y Krumpelt 2001; Adhikari y cols., 2009). Dauenhauer y cols., (2006) estudiaron el

reformado autotérmico de glicerina utilizando catalizadores de Rh-Ce/Al₂O₃. Este estudio mostró que la adición de vapor de agua minimizaba la formación de CO y también que los catalizadores de Rh-Ce/Al₂O₃ mostraban una alta selectividad a H₂. La ventaja que presenta este proceso frente al reformado con vapor de agua es que idealmente no necesitaría un aporte de energía para que se produzca la reacción, mientras que el reformado convencional es altamente endotérmico, aunque la cantidad de hidrógeno producido mediante reformado autotérmico es menor. Por otro lado, el proceso de reformado con vapor de agua se encuentra limitado por la formación de carbono, la adición de O₂ y el empleo de una alta relación S/C (vapor/carbono) minimiza la formación de carbono ya que el O₂ favorece la formación de CO₂ mediante su oxidación, afectando al equilibrio de la reacción de intercambio (WGS) (Vaidya y Rodrigues 2009).

2.4.3.4 Reformado en fase acuosa (APR)

El reformado en fase acuosa es un proceso relativamente nuevo que fue desarrollado por Dumesic y sus colaboradores en la Universidad de Wisconsin (Cortright y cols., 2002). Este proceso proporciona una ruta para generar hidrógeno a partir de corrientes acuosas orgánicas en las que compuestos como alcoholes y azúcares están presentes, y que pueden encontrarse en las aguas residuales derivadas del procesado de la biomasa. El proceso de APR permite obtener H₂ a partir de compuestos oxigenados con una estequiométría C:O de 1:1 a bajas temperaturas (en torno a 227 °C) y presiones moderadas (20-50 bar) ya que la alimentación se mantiene en estado líquido. Los catalizadores para este proceso deben ser capaces de romper los enlaces C-C, O-H y C-H de los compuestos oxigenados y favorecer la reacción de intercambio (WGS) para eliminar el CO adsorbido de la superficie. Las fases activas de los catalizadores adecuadas para producir hidrógeno mediante este proceso serían Pd y Pt pero su elevado coste y limitada disponibilidad implican un uso reducido, por lo que se han estudiado otros metales como por ejemplo el Ni (Iriondo y cols., 2008), concluyendo que puede ser un catalizador bastante activo al ser utilizado con soportes y/o promotores adecuados.

2.4.3.5 Reformado con agua supercrítica

Un fluido supercrítico (FSC) se define como cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a las de su punto crítico, que en el caso del agua son: 374 °C y 220,5 bar. Estas sustancias poseen unas propiedades típicas, lo que habitualmente se denomina como “*un híbrido entre un líquido y un gas*”, es decir, puede

difundir como un gas, y disolver materiales como un líquido. El reformado con agua supercrítica es una nueva tecnología para convertir la biomasa en hidrógeno o gas de síntesis. La glicerina también puede ser usada como materia prima en este proceso. La reacción que tiene lugar en este proceso puede llevarse a cabo sin necesidad de un catalizador si se utilizan alimentaciones muy diluidas (< 2% en peso). Sin embargo se obtienen mejores resultados si se utilizan catalizadores de metales de transición. En el estudio realizado por Byrd y cols., (2008) emplearon un catalizador Ru/Al₂O₃ para reformar glicerina en agua supercrítica produciendo un elevado rendimiento a hidrógeno incluso con alimentaciones de concentraciones altas (hasta un 40% en peso) con tiempos de reacción cortos (menos de 5 segundos) con un intervalo de temperaturas entre 700-800 °C dando lugar a pequeños contenidos de CH₄ y CO. Con concentraciones diluidas el rendimiento es cercano al teórico de 7 mol H₂/ mol glicerina mientras que este rendimiento disminuye al aumentar la concentración de la alimentación.

2.5 Proceso de reformado en fase acuosa

El proceso de reformado en fase acuosa (APR) proporciona una ruta interesante en la formación de hidrógeno y otros productos químicos valiosos a partir de la fase acuosa de compuestos oxigenados que se encuentran en las aguas residuales en el procesamiento de varios tipos de biomasa, como por ejemplo, suero de queso, aguas residuales procedentes de la fabricación de cerveza, elaboración de azúcar, también presentes en productos agrícolas, tales como el maíz y la remolacha azucarera, o bien extraídos del fraccionamiento con vapor de agua de la hemicelulosa de la biomasa. El hidrógeno resultante puede ser purificado, si es necesario y utilizado como:

1. Materia prima para la producción de amoníaco y fertilizantes.
2. Reactivo químico para la hidrogenación de hidratos de carbono en la producción de glicoles.
3. Reactivo como gas de síntesis (CO+H₂) utilizado en la producción de combustibles líquidos (gasolina, gasóleo y lubricantes) mediante el proceso de Fischer Tropsch.
4. Alimentación en las pilas de combustible PEM (proton exchange membrane).

La producción de hidrógeno a partir de compuestos oxigenados mediante APR presenta algunas ventajas (Davda y cols., 2005) sobre otros métodos de producción como por ejemplo, el reformado con vapor de agua:

- El APR elimina la necesidad de vaporizar tanto el agua como los compuestos oxigenados, lo que reduce los requerimientos energéticos en la producción de hidrógeno.
- Los compuestos oxigenados de interés no son inflamables ni tóxicos, lo que permite almacenarlos y manejarlos de una forma segura.
- El APR se produce a temperaturas y presiones favorables para la reacción de intercambio (WGS), permitiendo generar hidrógeno con pequeñas cantidades de CO en un único reactor químico de manera continua.
- El APR tiene lugar a presiones en las cuales el hidrógeno producido puede ser purificado mediante adsorción o con membranas, y el dióxido de carbono también puede ser separado de forma efectiva de la misma manera.
- Este proceso transcurre a bajas temperaturas lo que permite minimizar las reacciones indeseables de descomposición que aparecen cuando los compuestos son calentados a elevadas temperaturas.

Por el contrario, uno de los principales inconvenientes de esta técnica es que la mezcla de H₂ y CO₂ formada durante el proceso es termodinámicamente inestable a bajas temperaturas con respecto a la formación de metano.

2.5.1 Termodinámica del proceso APR

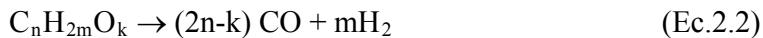
La realización de estudios termodinámicos es una labor muy importante en el desarrollo de nuevos procesos ya que proporciona información sobre las condiciones óptimas para la producción de los productos deseados, como el hidrógeno. Estos estudios son también de gran ayuda para la definición de los parámetros de operación que inhiben la formación de carbono. Es muy importante evitar las condiciones que favorecen la formación de coque, ya que éste suele ser la causa principal en la desactivación del catalizador.

El estudio termodinámico de APR es capaz de orientar sobre las condiciones de reacción necesarias en la producción de hidrógeno a partir de distintos compuestos

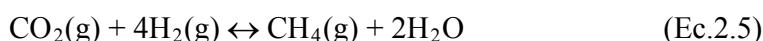
oxigenados procedentes de la biomasa. La reacción de reformado global a gases por este proceso se puede expresar de la siguiente manera:



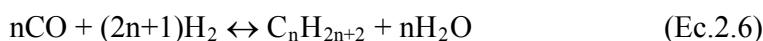
Esta reacción tiene lugar a través de la formación de CO como producto intermedio (Ec.2.2), el cual es posteriormente convertido a CO₂ mediante la reacción de intercambio (WGS), a partir de la cual se genera además una nueva corriente de hidrógeno (Ec.2.3):



Ocurren también reacciones secundarias, el H₂ reacciona con CO ó CO₂ para formar alkanos (metanación), que está favorecida a bajas temperaturas:



Además, de las reacciones de metanación pueden tener lugar la formación de otros alkanos por la reacción de Fischer-Tropsch:



En la Figura 2.8 (Davda y cols., 2003b y 2005), se observa como el reformado con vapor para una serie de alkanos (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ y C₆H₁₄) da lugar a CO e H₂ es termodinámicamente favorable (valores negativos de $\Delta G^0/RT$) a temperaturas superiores a 675 K. Los compuestos oxigenados que tienen una relación C:O de 1:1 (metanol, etilenglicol, glicerina y sorbitol), pueden producir CO e H₂ según la reacción (Ec.2.2). El reformado con vapor de agua de estos compuestos oxigenados para producir CO y H₂ es termodinámicamente favorable a temperaturas significativamente más bajas que las requeridas por los alkanos con un número similar de átomos de carbono, además no requieren de agua ni de la adición extra de oxígeno para que tenga lugar la reacción (Ec.2.2). También la reacción de intercambio (WGS) (Ec.2.3) se encuentra más favorecida a menores temperaturas (< 300 K) lo que permite producir H₂ y CO₂ utilizando una única etapa.

El trabajo realizado por Shabaker y cols., (2003) concluyó que era posible reformar etilenglicol a bajas temperaturas tanto en fase vapor como en fase líquida, pero compuestos menos volátiles y más voluminosos como la glicerina, el sorbitol o la glucosa requiere presiones elevadas para la reacción de reformado en fase líquida, ya que la presión del sistema se tiene que mantener por encima de la presión de vapor de agua a la temperatura a

la cual se efectúe la reacción de reformado. Luo y cols., (2007) realizaron un estudio termodinámico para el reformado en fase acuosa de la glicerina. En este trabajo concluyen que el contenido de CO depende principalmente de la temperatura, mientras que el H₂ y el CO₂ dependen de la presión y de la temperatura. Temperaturas de reacción más altas (>500 K) favorecen la producción de H₂ pero también aumenta la concentración de CO. Por otro lado, la producción de CH₄ se incrementa a bajas temperaturas, ya que la constante de equilibrio a 500 K para la conversión del CO₂ y H₂ para dar CH₄ (Ec.2.5) es de del orden de 10¹⁰ por mol de CO₂ (Shabaker y cols., 2003). El reformado de alkanos no es posible a estas bajas temperaturas, debido a su elevada estabilidad termodinámica (Shabaker y cols., 2004b).

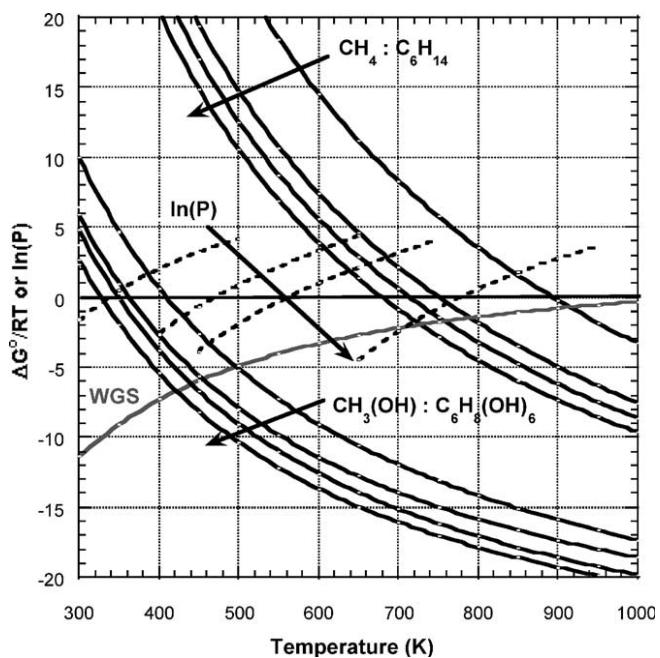


Figura 2.8 $\Delta G^0/RT$ frente a la temperatura en la producción de CO e H₂ en el reformado en fase vapor de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ y C₆H₁₄; CH₃OH, C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃ y C₆H₈(OH)₆, y la reacción de intercambio (WGS) (Davda y cols., 2005).

2.5.2 Cinética y mecanismos de reacción de APR

La conversión de glicerina en el reformado en fase acuosa a hidrógeno y dióxido de carbono es favorable a bajas temperaturas, en torno a 227 °C, además en estas condiciones se produce una hidrodesoxigenación de la alimentación produciéndose una alta gama de alkanos y derivados oxigenados. La ruta catalítica para la producción de H₂ y CO₂ mediante el proceso de APR de compuestos oxigenados implica la rotura de enlaces C-C, así como de enlaces C-H y/o O-H para formar especies adsorvidas sobre la superficie del catalizador (Figura 2.9). La fragmentación de estos enlaces se produce con mayor facilidad al emplear catalizadores con metales tales como el Pt, Pd, Rh, Ru (Huber y Dumesic 2006). Con la

finalidad de producir H_2 los metales como el Pt o el Pd muestran una gran actividad, mientras que el Ni y el Ru son activos pero producen mayor cantidad de alkanos. La adición de Sn a los catalizadores de Ni disminuye la formación de alkanos, sin embargo no mejora la producción de H_2 (Shabaker y cols., 2004).

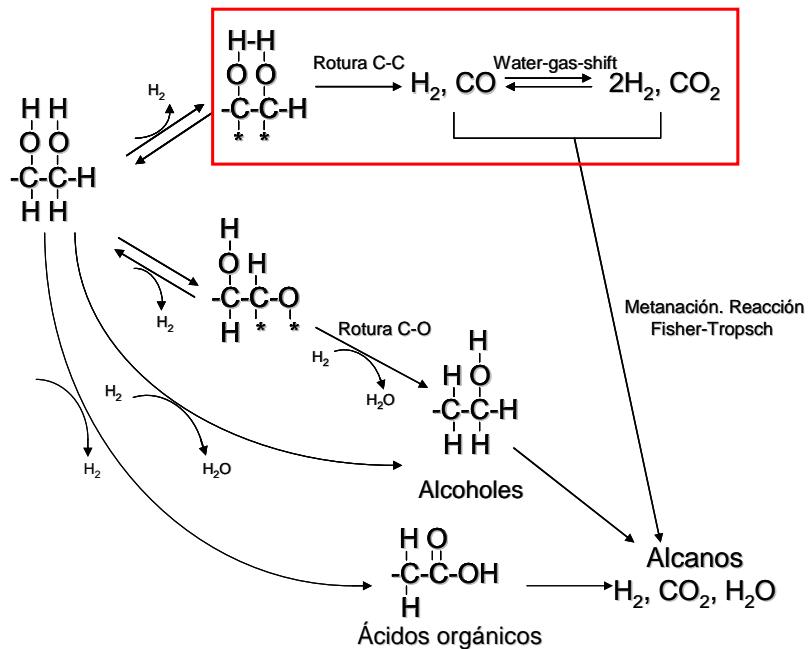


Figura 2.9 Rutas de reacción para la producción de H_2 y principales grupos de productos generados mediante el reformado en fase acuosa de compuestos oxigenados (Adaptación Davda y cols., 2003b).

La Figura 2.9 es una representación esquemática de las diferentes rutas de reacción posibles en la formación de hidrógeno, alkanos (que pueden alcanzar un tamaño entre C₁ a C₁₅) y principales derivados oxigenados sobre un catalizador metálico para procesar moléculas derivadas de la biomasa. El camino deseado para la producción de H_2 a partir de compuestos oxigenados implica la fragmentación de los enlaces C-C, así como enlaces C-H o O-H para formar CO adsorbido sobre la superficie del catalizador seguido de su eliminación mediante la reacción de intercambio (WGS) para formar CO₂ e H_2 , ya que cantidades elevadas de CO en la superficie del catalizador puede conducir a una baja actividad catalítica. Las rutas que inhiben la formación de H_2 transcurren por la fragmentación de los enlaces C-O y la hidrogenación de CO y CO₂ para dar lugar alkanos que pueden alcanzar tamaños entre C₇ a C₁₅ (Shabaker y cols., 2004b), dependiendo del tipo de alimentación, las condiciones de operación y el catalizador empleado en el proceso, siendo una vía en la formación de biocombustibles. Otra vía para la obtención de cadenas largas de alkanos es a través de la formación de enlaces C-C de dos moléculas que contengan grupos carbonilo mediante una condensación aldólica. También en este esquema se puede observar como bajo la atmósfera de H_2 que se produce en la reacción, tanto el CO

como el CO₂ pueden sufrir reacciones de metanación y de Fischer-Tropsch (Cortright y cols., 2002).

El análisis de los productos líquidos de la reacción indica que es posible que la glicerina sufra reacciones de deshidratación y/o hidrogenación/deshidrogenación obteniendo como productos metanol, etanol, ácido acético, 2,3 dihidroxi propanal, propilenglicol y etilenglicol (Iriondo y cols., 2008). Por lo tanto, existe en el sistema una competición entre el proceso de reformado para producir H₂ y CO₂, y las reacciones paralelas para formar productos líquidos oxigenados. De esta manera, la degradación de la glicerina para producir productos líquidos disminuye el rendimiento a hidrógeno, la cual ocurre debido a la ruptura de los enlaces C-O en lugar de C-C sobre la superficie del catalizador. Las reacciones de deshidratación se llevan a cabo mediante catalizadores con soportes ácidos (SiO₂, Al₂O₃) formándose aldehídos, como intermedios de reacción, los cuales sufren reacciones de hidrogenación para formar alcoholes sobre el metal o la fase activa del catalizador. La formación de estos alcoholes representa una aplicación potencial del reformado en fase acuosa para la producción de productos químicos valiosos a partir de recursos procedentes de la biomasa. Además, estas sucesivas reacciones de deshidratación/hidrogenación pueden dar lugar a hidrocarburos de cadenas más largas que las iniciales, partiendo de azúcares y alcoholes. Otra vía que se muestra en la Figura 2.9 es el reordenamiento de los enlaces C-O para dar lugar a ácidos, estas reacciones de isomerización no son deseadas porque los ácidos son productos de bajo valor, muy estables en disolución acuosa y corrosivos para catalizadores y equipos (Shabaker y cols., 2004b).

2.6 Revisión bibliográfica de los catalizadores y alimentaciones estudiadas en el proceso de APR

Algunos autores han estudiado catalizadores de metales nobles soportados en el reformado catalítico en fase acuosa de diferentes tipos de biomasa como metanol (Shabaker y cols., 2003), etilenglicol (Davda y cols., 2003b), glicerina (Luo y cols., 2008), glucosa (Cortright y cols., 2002), sorbitol (Li y Huber 2010), celulosa (Wen y cols., 2010), paja de trigo (Meryemoglu y cols., 2010) y xilitol (Jiang y cols., 2011). Las Tablas 2.1 y 2.2 y 2.3 resumen las principales características de estos estudios.

Tabla 2.1 Catalizadores y condiciones de operación de APR estudiados por el grupo de investigación de J.A. Dumesic

Referencias	Catalizador/ Método prep.	Condiciones calcinación	Activación	Alimentación	Condiciones empleadas
Cortright y cols., 2002	3% Pt/Al ₂ O ₃ Impregnación	260 °C	260 °C	1% glucosa, sorbitol, glicerina, etilenglicol, metanol	225-265 °C, 29 bar, WHSV 0,008h ⁻¹
Davda y cols., 2003b	X/SiO ₂ X: Ni,Pd,Pt,Ru,Rh,Ir Impregnación	257 °C, 2 h, 10% O ₂ /He	450 °C, excepto Pd/SiO ₂ a 260 °C	10% etilenglicol	210-225 °C, 22 bar
Shabaker y cols., 2003a	Pt/Al ₂ O ₃	260 °C, 2 h, 10%O ₂ /He	250 °C, 2 h, 100 mL/min H ₂	1-10% metanol, etilenglicol	210-225 °C, 22,4-29,3 bar, Q=0,3 mL/min
Shabaker y cols., 2003b	Pt/M M:TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ , C, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂ , ZnO Impregnación	260 °C, 2 h, 10%O ₂ /He	250 °C, 2 h, 100 mL/min H ₂	10% etilenglicol	210-225 °C, 22,4-29,3 bar, Q=0,3-0,1 mL/min WHSV 3-30h ⁻¹
Shabaker y cols., 2004a	X/Al ₂ O ₃ X: Pt, Ni, NiSn Impregnación Ni-Raney NiSn-Raney	Ni y Pt/Al ₂ O ₃ : 260 °C, 2 h, 10%O ₂ /He	Pt/Al ₂ O ₃ : 260 °C, 2h Ni y NiSn/Al ₂ O ₃ : 450 °C Ni y NiSn- Raney: 260 °C, 2 h	1-5% etilenglicol, glicerina, sorbitol	225-265 °C, 25,8-51,3 bar, WHSV 0,82- 130 h ⁻¹
Shabaker y cols., 2005	NiSn-Raney	-	260 °C, 2 h, 100 mL/min H ₂	5-65% etilenglicol	210 °C Presión punto burbuja alimentación
Huber y cols., 2006b	Pt-X/Al ₂ O ₃ X:Ru,Rh,Ag,Au,Ir, Ni,Co,Fe,Cu,Ce, Mn,Zn,Mg,Ti,Mo, Cr, K. Impregnación	260 °C, 2 h, 10%O ₂ /He	450 °C, 2 h	5-10% etilenglicol	210-225 °C, 0,02-0,32 mL/min, 25,4-29,3 bar

En la Tabla 2.1 se encuentra reunida la información de los catalizadores empleados, sus condiciones de calcinación y de reducción, la alimentación y las principales condiciones operacionales aplicadas en el proceso por el grupo de investigación de J.A. Dumesic de la Universidad de Wisconsin desde el año 2002, fecha en la que comenzó el desarrollo y el estudio de esta tecnología. Las principales líneas de investigación se centraron en el reformado de compuestos modelos como el metanol, etilenglicol, ampliamente estudiado por este grupo de investigación, glicerina, sorbitol y glucosa. En esta serie de trabajos expusieron las principales bases termodinámicas y cinéticas del proceso para conseguir controlar selectivamente el reformado en fase acuosa para producir hidrógeno a partir de

compuestos orgánicos, derivados de residuos biomásicos, y disminuir la cantidad de alkanos generados en la reacción. En este control selectivo interviene la naturaleza del catalizador, donde cabe destacar los componentes metálicos, el tipo de soporte, los modificadores o promotores del catalizador. También las condiciones en las que se realiza la reacción son cruciales en este proceso donde predomina la presión del sistema que puede llegar a inhibir la obtención de hidrógeno, ya que al aumentar la presión parcial del H₂ y del CO₂ conduce al desplazamiento reversible de la reacción de intercambio WGS aumentando la concentración de CO en el reactor (Davda y cols., 2005). Todos estos factores influyen en las rutas de reacción que tienen lugar en el proceso, tanto en fase gas como en la fase acuosa, actuando sobre la fragmentación de los enlaces C-C de la alimentación favoreciendo la selectividad a H₂ principalmente, o bien lo hacen sobre los enlaces C-O facilitando la proliferación de productos en la fase acuosa.

Este grupo de investigación ha llevado a cabo un exhaustivo estudio de los factores más relevantes dentro del reformado en fase acuosa. Han modificado el soporte empleado en el catalizador (Shabaker y cols., 2003b), obteniendo resultados de elevada actividad en la producción de H₂ al emplear soportes como TiO₂, C y Al₂O₃. Selectividad moderada a H₂ con los soportes SiO₂/Al₂O₃ y ZrO₂ y actividad baja al emplear CeO₂, ZnO y SiO₂. En otros trabajos investigaron el comportamiento de distintas fases metálicas del catalizador (Davda y cosl., 2003b; Shabaker y cols., 2004a). Davda y cols., (2003b) estudiaron diferentes componentes metálicos (Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir) sobre un mismo soporte (SiO₂) concluyendo que la actividad catalítica en el reformado del etilenglicol, medido como la proporción de CO₂ formado en la reacción, disminuye de acuerdo en el siguiente orden: Pt ~ Ni > Ru > Rh ~ Pd > Ir. El Rh, Ru y Ni soportado sobre sílice muestran una baja selectividad a H₂ y una elevada selectividad a alkanos. Además, Ni/SiO₂ se desactiva a temperaturas por encima de 225 °C, mientras que los catalizadores Pt y Pd presentan elevada selectividad a H₂ y baja selectividad a alkanos. Shabaker y cols., (2004a) presentaron resultados con diferentes fases metálicas del catalizador (Pt, Ni, NiSn) sobre un mismo soporte (Al₂O₃), además de realizar unos primeros experimentos con catalizadores Ni-Raney y NiSn-Raney, reformando etilenglicol, glicerina y sorbitol. Los catalizadores Ni-Raney, NiSn-Raney y Pt/Al₂O₃ muestran una buena estabilidad durante el proceso de APR mientras que los catalizadores Ni y NiSn soportados sobre alúmina se desactivaron. La adición del estaño a la fase activa del níquel aumentó la selectividad a H₂ en el reformado del etilenglicol de un 35 a un 51%, mientras que la selectividad a alkanos se redujo de un 44 a un 33%, observándose un descenso acusado en la formación de metano en el proceso.

También este grupo de investigación ha realizado un trabajo empleando catalizadores bimetálicos (Huber y cols., 2006b). La investigación llevada a cabo por Huber y cols., (2006b) se centró en el estudio de varios catalizadores bimetálicos Pt-X/Al₂O₃, donde los promotores corresponden a una alta gama variada de metales (Ni, Co, Fe, Cu, Ce, Ru, Rh, Ag, Au, Ir, Zn, Mg, Ti). Los catalizadores bimetálicos PtNi, PtCo y PtFe fueron significativamente más activos y más selectivos a H₂ que los catalizadores monometálicos de Pt y Pd.

El desarrollo de esta tecnología ha continuado en gran medida en el marco del estudio de distintas aplicaciones según el tipo de biomasa alimentada y el empleo de diferentes clases de catalizadores con la finalidad de conocer la selectividad obtenida hacia unos productos u otros. En la Tabla 2.2 se encuentra reunida la información acerca de los catalizadores investigados por estos autores, sus condiciones de calcinación y de reducción, así como la alimentación y las principales condiciones operacionales empleadas.

La investigación se inicia con el estudio de compuestos modelos cuya estructura sea lo más sencilla posible pudiendo así constituir poco a poco un entramado más complejo al estudiar moléculas más complicadas, ya sea por su mayor voluminosidad o por poseer varios y distintos grupos funcionales. Cruz y cols. (2008) realizaron un estudio con la molécula de etanol empleando un catalizador, Ni/AlMg, preparado por coprecipitación a distintas temperaturas (200, 230 y 250 °C) y presiones (15, 28 y 39 bar). El catalizador derivado de una estructura de tipo hidrotalcita, debido al método de preparación, mostró una elevada actividad con un 65% de conversión a 230 °C además de una alta selectividad a H₂ y baja producción a CH₄ en comparación con los catalizadores de níquel soportados sobre alúmina. En este estudio además identificaron los productos obtenidos (H₂, CH₄, CO₂, CO y acetaldehído) proponiendo un mecanismo de reacción para esta alimentación.

Tabla 2.2 Catalizadores y condiciones de operación del proceso de APR para distintos tipos de alimentaciones

Referencias	Catalizador/ Método prep.	Condiciones calcincación	Activación	Alimentación	Condiciones empleadas
Cruz y cols., 2008	10-20-30% Ni/AlMg Coprecipitación	500 °C, 30 min, 10 °C/min	1000 °C, 10 °C/min, 30mL/min 1,74%H ₂ /N ₂	1% etanol	200-230-250 °C 15, 28, 39 bar
Liu y cols., 2008	Pt/Fe-Cr Impregnación	No descrito	250 °C, 2 h, 100 mL/min H ₂	10% etilenglicol	Reactor lecho fijo, 225 °C, 29 bar Q=6 mL/h
Chu y cols., 2010	Co/ZnO Coprecipitación Co/Zn 1/3;1/2;1/1;2/1	450 °C 4 h, 10 °C/min	450 °C 2 h, 1 °C/min 5% H ₂ /Ar	5% etilenglicol	Reactor lecho fijo, 225 °C, 26 bar, WHSV 0,59 h ⁻¹
Wen y cols., 2010	5%X/C X: Pt, Pd, Ir 20% M/C M: Ni, Co Precipitación-reducción	No descrito	No descrito	celulosa	Reactor discontinuo, 260 °C, Presión autógena
Pan y cols., 2012	Ni/Sn/Al Coprecipitación	No descrito	550 °C, 2 h, 30 mL/min H ₂	5% etilenglicol	Reactor lecho fijo, 210-240 °C, 26-30 bar, Q=0,05-1 mL/min
Kim y cols., 2012	Pt-Re/AC Pt-Re/Al ₂ O ₃ Pt-Re/SiO ₂ Impregnación	No descrito	50 mL/min H ₂ , 2 h 260 °C 1 °C/min	Etilenglicol Glicerina Propilenglicol Sorbitol	Reactor lecho fijo WHSV 1-6 h ⁻¹ 210-250 °C 45 bar
Jiang y cols., 2012	1-4%Pt-HZSM5/Ni-HZSM5 Impregnación	550 °C, 3 h	450 °C, 3h, 100 mL/min H ₂ /N ₂ 5%	xilitol	180-250 °C, 20-40 bar

Otros grupos de investigación se han centrado en la molécula de etilenglicol, donde se recogen numerosos estudios (Liu y cols., 2008; Chu y cols., 2010; Pan y cols., 2012) además de los ya realizados por el grupo de Dumesic. Chu y cols. (2010) también emplean en su estudio catalizadores preparados por coprecipitación (Co/ZnO) con diferentes relaciones Co/Zn. Sus resultados muestran como al aumentar el contenido de ZnO en el catalizador se incrementa la conversión y la selectividad a H₂ de un 52 a un 89%, lo que supone mejores resultados que con el catalizador Ni-Raney para una conversión similar. En este trabajo también han propuesto las vías de reacción del etilenglicol, teniendo en cuenta la bibliografía previa y unos experimentos adicionales en APR de ácido acético, metanol, etanol. En esta línea de trabajo el estudio realizado por Pan y cols. (2012) de nuevo se encuentra centrado en el empleo de catalizadores preparados por coprecipitación

(Ni/Sn/Al). Este catalizador muestra una elevada producción de H₂ con una selectividad próxima al 100% además de una buena estabilidad. Los parámetros estudiados en este trabajo indican que al aumentar la temperatura de reacción de 210 a 240 °C se incrementa la producción de H₂, al igual que al aumentar el caudal de la alimentación de 0,05 a 1 mL/min. Por el contrario, observaron como la cantidad de H₂ producida disminuía al aumentar la presión de trabajo de 26 a 30 bar.

En la bibliografía se encuentran numerosos estudios centrados en la glicerina como se comentará más adelante (Tabla 2.3), pero hay que destacar también una serie de trabajos donde se reforman otro tipo de biomasa como es la celulosa, el xilitol o el sorbitol (Wen y cols., 2010; Jiang y cols., 2012; Kim y cols., 2012). Jiang y cols. (2011) reformaron xilitol mediante APR con la finalidad de producir pentano en lugar de H₂ como el resto de artículos mencionados hasta el momento, mostrando de esta manera la versatilidad del proceso. En este trabajo emplearon catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5 (Pt y Ni soportados sobre HZSM-5) para el estudio del efecto de la temperatura de reacción, presión y carga metálica en la conversión del xilitol en pentano, mostrando los resultados como el níquel presenta mayor actividad en la producción de pentano que el Pt.

Otro trabajo innovador es el realizado por Wen y cols. (2010) en el cual concluyeron que la celulosa puede convertirse en H₂ mediante APR con un catalizador Pt/C. Los resultados de este estudio muestran como la selectividad a H₂ fue significativamente superior al obtenido al reformar glucosa y muy similar al del sorbitol. Mediante este proceso se produce la hidrólisis de la celulosa en glucosa y rápidamente esta glucosa se reforma a H₂.

La glicerina ha sido una de las moléculas más estudiadas mediante este proceso, debido a que en el proceso de fabricación de biodiésel se genera un gran excedente de glicerina como subproducto. Este exceso de glicerina ha incentivado la búsqueda de nuevas aplicaciones que lo transformen en productos valiosos creándose nuevas áreas de investigación y tecnologías entre las cuales cabe destacar el APR. En la Tabla 2.3 se encuentra reunida la información acerca de los catalizadores investigados por diversos autores para reformar glicerina mediante este proceso, así como sus condiciones de calcinación y de reducción, y las principales condiciones operacionales empleadas en el proceso además de los parámetros analizados en cada trabajo.

Tabla 2.3 Catalizadores y condiciones de operación del proceso de APR de la glicerina

Referencias	Catalizador/ Método prep.	Condiciones calcinación	Activación	Alimentación	Condiciones empleadas
Wen y cols., 2008	X/Al ₂ O ₃ X: Co,Ni,Cu,Pt Pt/M M:HUSY,SAPO-11,MgO,AC,SnO ₂ Impregnación	450 °C 3 h	550 °C 2 h, 2 °C/min 100 mL/min H ₂	10% glicerina	230 °C, 32 bar, LHSV 8,4 h ⁻¹
Luo y cols., 2008	0,3-1,2% Pt/Al ₂ O ₃ Impregnación	260 °C, 2 h	260 °C, 2 h, 100 mL/min H ₂	5-10% glicerina	Reactor lecho fijo LHSV 1,56- 3,12 h ⁻¹ 180-220 °C 11-25 bar
Lehnert y Claus 2008	3% Pt/Al ₂ O ₃ Impregnación	260-600 °C, 2 h, 1 °C/min, 100 mL/min	250 °C, 2 h 1°C/min, 100 mL/min H ₂	10 % glicerina, glicerina-cruda	Q=0,5 mL/min 20 bar, 250 °C 3 °C/min
Irondo y cols., 2008	Ni/X-Al ₂ O ₃ X:Ce,Mg,Zr,La Impregnación	500 °C 4 h	700 °C, 2 h, 75 mL/min H ₂	1% glicerina	225 °C, 30 bar WHSV 1,25 h ⁻¹
Roy y cols., 2010	X/Al ₂ O ₃ X: Pt, Ru (5%)	No descrito	No descrito	10% glicerina	200-250 °C, 14-41 bar
Wawrzetz y cols., 2010	1-3-5% Pt/Al ₂ O ₃ Impregnación	300 °C, 2 h	450 °C, 2 h	20 % glicerina	225 °C, 26-45 bar WHSV 0,45- 22,7 h ⁻¹
Menezes y cols., 2011	1,5% Pt/M M: Al ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , CeO ₂ Impregnación	500 °C 4 h, 10 °C/min 30 mL/min aire	350 °C 1 h, 30 mL/min H ₂	1% glicerina	Reactor discontinuo, 225 °C, 23 bar
Özgür y cols., 2011	1% Pt/Al ₂ O ₃ Impregnación	No descrito	No descrito	5-85% glicerina	Reactor lecho fijo 160-280 °C, 0,05-0,5 mL/min
Manfro y cols., 2011	Ni/CeO ₂ Impregnación/ coprecipitación/ combustión	500 °C, 3 h 500 °C, 3 h 700 °C, 3 h	75 mL/min 20% H ₂ /N ₂ 700 °C 10 °C/min	1-10% glicerina	Reactor discontinuo, 250 y 270 °C 37 y 52 bar
Gandarias y cols., 2011	X/Al ₂ O ₃ X: Ni, Cu Sol-gel	450 °C, 4 h 2 °C/min	450 °C, 4 h, H ₂ :N ₂ 1:1	4% glicerina	220 °C, 45 bar (H ₂ o N ₂)
Barbelli y cols., 2012	1% Pt/SiO ₂ Intercambio Pt-Sn/SiO ₂ Técnica SOMC/M Sn/Pt=0,12-0,7	No descrito	500 °C 1 h	10% glicerina	200 °C, 16 bar con flujos de H ₂ /N ₂

El reformado de glicerina en fase acuosa se ha realizado utilizando diferentes tipos de catalizadores, modificando el soporte, la fase activa, y añadiendo promotores a la fase

activa. Uno de los catalizadores más empleados en estos estudios ha sido el Pt/Al₂O₃ debido a la facilidad que presenta en la fragmentación de los enlaces C-C y a la elevada selectividad a H₂ mostrada, entre estos trabajos caben destacar los realizados por Luo y cols., (2008), Lehnert y Claus (2008), Özgür y cols., (2010) y Wawrzetz y cols., (2010).

En el trabajo realizado por Luo y cols. (2008) los parámetros analizados fueron la carga metálica del catalizador Pt/Al₂O₃, la temperatura (180-220 °C) y presión (11-25 bar), concentración de glicerina alimentada (5-10%), concluyendo que la producción de H₂ está acompañada por reacciones secundarias que forman alcanos y líquidos.

Lehnert y Claus (2008) comprobaron como afecta al proceso de APR de glicerina el tamaño de partícula del catalizador (1,6-3,2 nm), así como el uso de diferentes clases de precursores metálicos (diferentes sales de Pt) y soportes (γ -alúmina pura y mezclas de γ - δ - θ -alúmina). Los resultados muestran como el uso de diferentes clases de precursores metálicos no afecta sobre la conversión (45%) y la selectividad a H₂ (85%) obteniéndose valores similares. Al aumentar el tamaño de partícula la selectividad a H₂ se incrementa de un 78 a un 95% mientras que la conversión de la glicerina se mantiene constante en un 20%. Además, realizaron ensayos con glicerina cruda procedente de la fabricación del biodiésel obteniendo menor producción de H₂ debido a las impurezas contenidas en la alimentación.

Las investigaciones llevadas a cabo por Wawrzetz y cols. (2010) se basan en la bifuncionalidad del catalizador Pt/Al₂O₃, es decir, la presencia de centros ácido-base en el soporte y una fase metálica, analizando cómo afecta el tamaño de partícula y las condiciones de reacción. Los resultados muestran que las partículas más grandes de Pt favorecen la reacción de hidrodesoxigenación hacia H₂ y CO₂. Además, sugieren un mecanismo de reacción basado en tres rutas de reacción en el reformado en fase acuosa de glicerina dependiendo que grupo -OH se deshidrogena o se deshidrata.

Otros grupos de investigación han centrado sus trabajos en observar como afectan distintas fases metálicas sobre el APR de glicerina (Wen y cols., 2008; Roy y cols., 2010; Gandarias y cols., 2011). En el trabajo de Wen y cols., (2008) estudiaron tanto la actividad y estabilidad en la producción de H₂ al modificar la fase metálica soportada sobre alúmina (Co, Ni, Cu, Pt), así como el efecto al fijar la fase metálica (Pt) y modificar los tipos de soporte empleados (MgO, carbón activo (CA), SiO₂, HUSY, SAPO-11). Los resultados

muestran que la actividad de estos metales aumentan según el siguiente orden: Co > Ni > Cu > Pt observándose desactivación con los metales Ni y Co. Sin embargo, la producción de H₂ muestra otro tipo de preferencias siendo éste el orden establecido: Pt > Cu > Ni > Co. Por otro lado, la actividad de los catalizadores soportados de Pt muestra la siguiente tendencia: SAPO-11 < CA < HUSY < SiO₂ < MgO < Al₂O₃. Los soportes básicos dan lugar a elevados valores en la actividad y mayor producción de H₂, mientras que el soporte Al₂O₃ tiende a aumentar la formación de alkanos. Los catalizadores soportados con zeolitas mostraron bajas actividades y la pérdida de la estabilidad por desactivación en mayor medida del catalizador Pt/SAPO-11.

El estudio llevado a cabo por Roy y cols., (2010) no se centra únicamente en los gases obtenidos sino también en la reacción de hidrogenólisis de la glicerina para dar lugar 1,2-propanodiol sin añadir externamente un flujo de H₂. En este proceso, la adición externa de H₂ supone una elevada disponibilidad de éste lo que promueve la formación de metano y otros alkanos que afectan negativamente la selectividad a 1,2-propanodiol.

Gandarias y cols. (2011) también centran su trabajo en la hidrogenación para transformar selectivamente la glicerina en 1,2-propanodiol empleando catalizadores de Ni o Cu soportados sobre alúmina y añadiendo una molécula que actúe como donante de H₂ (2-propanol) adquiriendo la presión necesaria para el proceso con dos tipos de flujos, H₂ (proceso de hidrogenación) o con N₂ (APR). Los resultados que obtuvieron sugieren que la reacción de hidrogenólisis se produce a través de un mecanismo diferente dependiendo del origen de las especies de H₂ involucradas en el proceso. Si el H₂ proviene de la disociación molecular (craqueo) la glicerina se deshidrata a acetol y posteriormente se hidrogena dando lugar a 1,2-propanodiol. Sin embargo, si el H₂ proviene de la deshidrogenación del 2-propanol añadido como molécula donora de H₂, la glicerina se convierte directamente a 1,2-propanodiol.

En otros trabajos se ha estudiado cómo influye el empleo de diferentes soportes sobre una misma fase metálica, y también la adición de distintos modificadores sobre un mismo soporte (Iriondo y cols., 2008; Menezes y cols., 2011; Manfro y cols., 2011). Iriondo y cols. (2008) trabajaron con catalizadores de Ni modificando el soporte (Al₂O₃) añadiendo varias clases de óxidos (MgO, CeO₂, ZrO₂ y La₂O₃) comparando los resultados obtenidos en el APR con los datos de los experimentos del reformado con vapor de agua. El uso de estos modificadores muestra como aumenta la selectividad a H₂ en el reformado en

fase vapor de la glicerina. Sin embargo, en el reformado en fase acuosa se observa desactivación de los catalizadores con conversiones bajas de glicerina en reacciones de larga duración (30 h). La actividad de estos óxidos disminuye según la siguiente relación: Ni/Al-La > Ni/Al-Ce ~ Ni/Al-Zr > Ni/Al > Ni/Al-Mg. Además, los catalizadores Ni/Al-Ce y Ni/Al-La muestran mayor producción de H₂ que el resto de catalizadores estudiados en este trabajo.

Por último, Menezes y cols. (2011) investigaron el papel de diferentes soportes (Al₂O₃, ZrO₂, MgO y CeO₂) empleando como fase metálica el Pt. Todos los catalizadores estudiados dan lugar a una fase gaseosa rica en H₂. Sin embargo, los catalizadores soportados sobre MgO y ZrO₂ presentan mayores actividades con elevada producción de H₂ y bajas concentraciones en alkanos.

CAPÍTULO 3

Preparación y caracterización de catalizadores

3.1 Preparación de catalizadores	51
3.1.1 <i>Catalizadores coprecipitados</i>	52
3.1.1.1 Preparación del precursor hidratado	54
3.1.1.2 Calcinación del precursor hidratado	58
3.1.1.3 Reducción del catalizador	60
3.1.2 <i>Catalizadores impregnados a humedad incipiente</i>	60
3.1.2.1 Preparación del catalizador	60
3.1.2.2 Calcinación del catalizador	63
3.1.2.3 Reducción del catalizador	64
3.2 Caracterización de los catalizadores	64
3.2.1 <i>Análisis elemental</i>	64
3.2.1.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	65
3.2.1.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	66
3.2.1.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa ..	67
3.2.1.4 Catalizadores impregnados	68
3.2.2 <i>Adsorción de nitrógeno</i>	68
3.2.2.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	69
3.2.2.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	70
3.2.2.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa ..	73
3.2.2.4 Catalizadores impregnados	74
3.2.3 <i>Ánalisis por difracción de rayos X (XRD)</i>	77
3.2.3.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	78
3.2.3.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	79
3.2.3.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa ..	81
3.2.3.4 Catalizadores impregnados	83
3.2.4 <i>Reducción a temperatura programada</i>	86
3.2.4.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	87
3.2.4.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	89
3.2.4.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa ..	91
3.2.4.4 Catalizadores impregnados	93
3.3 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores	95

3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En este capítulo se describe la preparación y la caracterización de los distintos catalizadores empleados en este trabajo. Los catalizadores fueron preparados mayoritariamente mediante dos técnicas; coprecipitación, e impregnación a humedad incipiente, si bien en algún caso se empleó la coprecipitación seguida de una impregnación con otro metal. Las técnicas de caracterización presentadas en este capítulo corresponden a la caracterización de los catalizadores previo a su uso en la reacción, incluyen espectrometría de emisión óptica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), difracción de rayos X (XRD), adsorción de nitrógeno y reducción a temperatura programada (TPR).

3.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores del presente trabajo se prepararon mediante tres técnicas o métodos diferentes: coprecipitación con pH creciente, coprecipitación a pH constante e impregnación a humedad incipiente. Las principales diferencias entre los catalizadores preparados por estas técnicas son que los catalizadores impregnados suelen ser más fáciles de reducir y presentan mayor dispersión metálica que los coprecipitados aunque la carga metálica con la que se pueden preparar es limitada.

Mediante la técnica de coprecipitación se prepararon catalizadores Ni/Al con diferentes contenidos en níquel, calcinándolos a dos temperaturas. Posteriormente, también mediante coprecipitación, se prepararon catalizadores Ni/Al incorporando metales como el magnesio, el lantano y el titanio, algunos de los cuales han sido estudiados con anterioridad por diversos autores en otros procesos como el reformado con vapor de agua (Medrano y cols., 2009, Serrano-Lotina y cols., 2011) o en el reformado seco de metano (Martínez y cols., 2004). Se eligió el magnesio como modificador más adecuado para este proceso a partir de los resultados obtenidos del análisis de gases de la reacción, y se procedió a añadir pequeñas cantidades de diferentes promotores (Co, Cu, Pt, Ce y Sn). Por otro lado, mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente se prepararon una serie de catalizadores basados en Ni con diferentes tipos de soporte: γ -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, TiO₂, también se elaboraron catalizadores impregnados de platino sobre alúmina.

3.1.1 Catalizadores coprecipitados

En primer lugar se prepararon catalizadores coprecipitados Ni/Al con una relación atómica relativa Ni/(Ni+Al) de 15, 28, 41 y 54% calcinados a dos temperaturas distintas 500 y 750 °C. Basándose en los resultados obtenidos en el análisis de los gases se concluyó que la relación Ni/(Ni+Al) de 28% y la temperatura de calcinación de 750 °C era la más adecuada para el proceso, por lo que este primer catalizador fue modificado mediante de la adición de magnesio, lantano y titanio preparados también por coprecipitación (Ni/AlMg, Ni/AlLa, Ni/AlTi). La relación atómica M/Al en la preparación de estos catalizadores fue 0,26 Mg; 0,04 La y 0,37 Ti y se calcinaron a 750 °C.

Al igual que en el caso anterior se eligió como modificador más adecuado a este proceso el Mg, al cual se le incorporó pequeñas cantidades de promotores de la fase activa: Co, Cu, Ce, Sn y Pt (NiCo/AlMg, NiCu/AlMg, NiSn/AlMg, NiCe/AlMg, NiPt/AlMg.). La relación atómica M/Al en la preparación de estos catalizadores fue en todos los casos de 0,26 ya que se parte como referencia del catalizador Ni/AlMg. La relación atómica X/Ni fue de 0,1 en el Co; de 0,033 en el Cu; de 0,01 en el Pt; de 0,045 en el Ce y de 0,11 en el Sn. Los catalizadores NiCo/AlMg, NiCu/AlMg, NiSn/AlMg fueron preparados por el método de coprecipitación con incremento de pH y calcinados a 750 °C, el catalizador NiCe/AlMg se preparó por el método de coprecipitación a pH constante y se calcinó igualmente a 750 °C y el catalizador NiPt/AlMg se preparó mediante la combinación de dos métodos, coprecipitación obteniendo Ni/AlMg cuya calcinación se llevó a cabo a 750 °C y posteriormente se impregnó el platino (Pt 1% en peso) volviéndose a calcinar a la 500 °C.

Estos catalizadores han sido preparados mediante un método similar al descrito por Al-Ubaid y Wolf (1988) y por Ross y cols., (1978). En la Tabla 3.1 se presentan todos los catalizadores preparados por coprecipitación. En todos los casos, excepto el catalizador NiPt/AlMg, los metales se incorporan simultáneamente en la disolución de partida. El catalizador NiPt/AlMg fue preparado mediante una combinación de dos técnicas, primero se coprecipita el precursor Ni/Al modificado con magnesio el cual, una vez calcinado, se impregna el platino. Debido a la composición del catalizador el tipo de preparación y las condiciones de calcinación empleadas es frecuente la presencia de espinela de aluminatos de níquel (NiAl_2O_4), además en los catalizadores que incorporan Mg, La y Ti como modificador del soporte se pueden generar otras espinelas u óxidos mixtos como MgAl_2O_4 , NiLa_2O_4 y NiTiO_3 .

Tabla 3.1 Catalizadores coprecipitados preparados, relaciones teóricas

Tipo catalizador/ Método preparación	Temperatura calcinación (°C)	X ^a /Ni	Níquel (% peso) ^b	Ni/(Ni+Al+M+X) % Relación atómica ^c	M ^d /Al Relación atómica	M(II)/M(III) ^e	M(III)/M(II)+M(III) ^e	
Ni/Al Coprecipitado	750	-	16,2	15	-	0,18	0,85	
			28,5	28		0,39	0,72	
	500		39,8	41		0,70	0,59	
			49,7	54		1,17	0,46	
Ni/AlMg Coprecipitado	750	-	29,5	28	0,26	0,75	0,57	
Ni/AlLa Coprecipitado	750	-	27,5	28	0,04	0,39	0,70	
Ni/AlTi Coprecipitado	750	-	29,5	28	0,37	0,53	0,52	
NiCo/AlMg Coprecipitado	750	0,1	28,5	27,5	0,26	0,80	0,56	
NiCu/AlMg Coprecipitado	750	0,033	29	28	0,26	0,77	0,57	
NiCe/AlMg Coprecipitado	750	0,045	28	28	0,26	0,75	0,57	
NiPt/AlMg Coprecipitado/ Impregnado	750/500 ^c	0,01	29	28	0,26	0,75	0,57	
NiSn/AlMg Coprecipitado	750	0,11	28	28	0,26	0,77	0,55	

X^a corresponde al promotor de la fase activa: Co, Cu, Ce, Sn, Pt.

^b % en peso de Ni en el catalizador calcinado

^c Temperatura de calcinación del soporte/ temperatura de calcinación del precursor impregnado.

^d M corresponde al modificador del soporte: Mg, La y Ti.

^e M(II) y M(III) corresponde a los cationes bi y trivalentes respectivamente.

En la preparación de estos catalizadores se distinguen tres etapas: preparación del precursor hidratado, calcinación del precursor hidratado y reducción del catalizador, que se describen a continuación.

3.1.1.1 Preparación del precursor hidratado

Se ha utilizado la técnica de coprecipitación a pH creciente. Este método puede conllevar la síntesis de estructuras de tipo hidrotalcitas, también llamadas hidróxidos dobles laminados (LDH, layered double hydroxides). Las propiedades de este tipo de estructuras permiten la formación homogénea del precursor hidratado, y que tras la calcinación adquieran buenas propiedades como, tamaños pequeños de cristales y estabilidad para tratamientos térmicos como son la calcinación y la reducción. Los requisitos para obtener una hidrotalcita pura va a depender de la relación entre el catión divalente M(II) y el trivalente M(III), el cual suele estar en un intervalo de $0,2 \leq M(III)/(M(II)+M(III)) \leq 0,4$ (Cavani y cols, 1991). En este trabajo todos los precursores coprecipitados han sido preparados por encima de este intervalo (0,46-0,85) por lo que se consideran como estructuras de tipo hidrotalcita con exceso de aluminio.

El método de coprecipitación con incremento de pH consiste en la precipitación simultánea de los metales a partir de la disolución de nitratos metálicos $(M(NO_3)_x \cdot yH_2O$, donde M corresponde a las sales empleadas, las cuales fueron: Ni, Al, Mg, La, Co, Cu, Ce) usando hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente precipitante con el fin de preparar los distintos precursores hidratados. En los casos donde no se dispone de las sales de nitratos se emplearon otras sales como $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ o una disolución de $TiCl_4$. En la Figura 3.1 se muestra el montaje experimental empleado en la preparación de los precursores hidratados de los catalizadores.

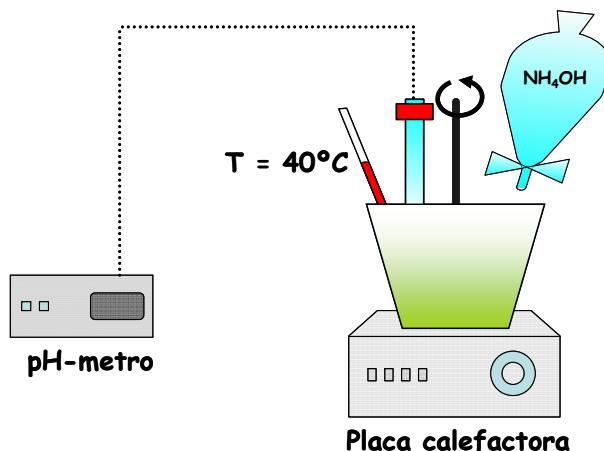


Figura 3.1 Montaje para la preparación del precursor hidratado

El sistema experimental consta de un vaso de precipitados de vidrio Pyrex con una capacidad de 2 L, donde se añaden las sales metálicas de partida para formar una disolución acuosa. La agitación de la disolución se consigue con un agitador mecánico (SBS, modelo AU-5) provisto de cuatro paletas sostenidas por una varilla de acero inoxidable recubierta por teflón, con regulador de la velocidad de agitación en el intervalo de 25 a 2000 rpm. La disolución se calienta con una placa calefactora marca IKA, modelo C-MAG HS7, que permite regular la temperatura hasta un máximo de 400 °C. La temperatura es controlada por medio de un termómetro. El sistema de medida de pH está integrado por un electrodo de pH CRISON nº 5021, específico para medios viscosos y un pH metro marca CRISON y modelo BASIC 20+. El agente precipitante, una disolución de NH₄OH, se añade gota a gota mediante un embudo de decantación.

En primer lugar, las diferentes sales de los nitratos metálicos se disuelven en agua mili-Q (600 mL) para obtener una disolución homogénea, la cual se calienta ligeramente (40 °C), es entonces cuando se va añadiendo gota a gota una disolución de hidróxido de amonio como agente precipitante para alcanzar el valor requerido de pH. Durante toda la preparación se mantiene la agitación y una temperatura de 40 °C. El pH de la disolución va aumentando a la par que se añade el agente precipitante y al alcanzar un valor entre 3,3 y 3,7 la viscosidad aumenta súbitamente debido a una precipitación masiva. En este momento se para de añadir disolución de agente precipitante y se aumenta la agitación. El precipitado formado es probablemente Al(OH)₃ (Cavani y cols., 1991). Una vez que ha disminuido la viscosidad se continúa con la adición del hidróxido de amonio hasta que se alcanza el valor final de pH, específico para cada catalizador. El precipitado así obtenido se filtra con una bomba de vacío y se lava con 400 mL de agua mili-Q a 40 °C (en el caso de emplear sales de cloruros se lava con mayor cantidad de agua para cerciorarse de la eliminación de estos aniones, ya que son altamente corrosivos pudiendo dañar la instalación de calcinación). Seguidamente el precipitado se seca en la estufa durante al menos 15 h a 105 °C.

Los catalizadores preparados mediante esta técnica presentan alta dispersión metálica y alta estabilidad de las partículas metálicas frente a la sinterización. Esta estabilidad ocurre incluso bajo condiciones extremas, como contenidos de níquel de hasta un 75% en peso. Si se quiere coprecipitar dos o más cationes, es necesario hacerlo en condiciones de sobresaturación. Para ello se suele recurrir a métodos físicos como la evaporación o a métodos químicos como variación de pH. En general, el valor final de pH en el proceso de precipitación debe ser igual o superior al de precipitación del hidróxido

metálico más soluble de los que se quiera incorporar. Se debe tener en cuenta también que valores elevados de pH pueden conducir a la disolución de alguno de los metales previamente precipitados.

El valor final del pH depende del tipo de metales que están presentes en la disolución inicial y su capacidad de precipitar como hidróxidos o bien en la formación de complejos solubles. En este trabajo los cationes empleados han sido Ni^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} , Sn^{4+} cuyos hidróxidos precipitan a diferentes valores de pH. En la Tabla 3.2 se presenta el pH de precipitación de los diferentes hidróxidos metálicos para una disolución de 10^{-2} M (Burriel y cols., 1985) y sus correspondientes pH de redisolución:

Tabla 3.2 pH de precipitación de los hidróxidos metálicos

Catión	pH 10^{-2} M	pH redisolución
Ni^{2+}	7	> 12
Al^{3+}	3,9	9-12
Mg^{2+}	> 10	-
La^{3+}	8	-
Ti^{4+}	1	-
Co^{2+}	7	-
Cu^{2+}	6	> 13
Ce^{3+}	8	-
Sn^{4+}	1	> 9

Además de los iones metálicos y los OH^- en la disolución hay otros iones como NH_4^+ y NO_3^- que afectan al proceso de precipitación, pudiendo formar complejos metálicos solubles. En la preparación de estos precursores hidratados se trabaja con NH_3 en exceso lo que puede dar lugar a complejos amoniacales, por ejemplo el níquel puede formar $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ lo cual tiene lugar a valores de pH mayores de 8,2 (Burriel y cols, 1985).

Por estos motivos se eligieron distintos valores de pH final dependiendo del catalizador preparado:

- Níquel-Aluminio (Ni/Al): pH final 7,9 optimizado para obtener la mayor relación Ni/Al posible. Para valores de pH mayores de 7,9 el contenido en níquel disminuye debido a la formación del complejo amoniacal $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.
- Ni/Al modificado con magnesio (Ni/AlMg): pH final 8,2, la preparación de este catalizador fue similar a la de García y cols., (2002), mostrando una adecuada incorporación de todos los metales.

- Ni/Al modificado con lantano (Ni/AlLa): pH final 8,05 la preparación de este catalizador fue similar a la de Martínez y cols., (2004) donde comprobaron que ese pH permitía la precipitación del lantano y evitaba la disolución del Ni por formación de complejos con el NH₃ redisolviéndose.
- Ni/Al modificado con titanio (Ni/AlTi): pH final 7,9 al igual que el catalizador Ni/Al, ya que no hay problemas de formación de complejos amoniacales con el Ti pero sí con el Ni.
- Ni/AlMg promotor cobalto (NiCo/AlMg): pH final 8,2 la preparación de este catalizador fue similar a la de Bona y cols., (2008). El pH final asegura la precipitación de todos los iones, el ion que limita la precipitación es el Mg al igual que en el catalizador Ni/AlMg ya que precipita a pH superior a 10 pero a estos pH tan elevados el Ni forma complejos amoniacales redisolviéndose.
- Ni/AlMg promotor cobre (NiCu/AlMg): pH final 7,9. Este pH asegura la precipitación casi en su totalidad de todos los iones presentes en la disolución excepto como en el caso anterior del magnesio, ya que este catión precipita a pH superiores a 10 con el inconveniente que ello conlleva debido a la formación del complejos amoniacales con el níquel y con el Cu.
- Ni/AlMg promotor cerio (NiCe/AlMg): para preparar este catalizador se empleó la técnica de coprecipitación a pH constante. El procedimiento seguido es una adaptación del método desarrollado por Bhattacharyya y cols., (1998 y 2000). La preparación es similar a la del método de coprecipitación con incremento del pH pero en este caso la disolución de nitratos se coloca en el embudo de adición, y es lo que se adiciona gota a gota sobre una disolución de Na₂CO₃ 0,3M y NaOH 2M, que actúa como disolución tampón manteniendo el pH en un valor de 10,5. Finalizada la adición de los nitratos se ajusta el valor de pH a 8,2 añadiendo HNO₃. El gel se envejece en estufa a 80 °C durante 15 horas, se filtra a vacío y se lava con agua mili-Q hasta asegurarse de que se ha eliminado todo el sodio.
- Ni/AlMg promotor platino (NiPt/AlMg): pH final 8,2. Para preparar este catalizador se partió de una cantidad determinada del catalizador calcinado Ni/AlMg, se le impregnó el platino y volvió a ser calcinado por segunda vez. La impregnación se llevó a cabo a humedad incipiente. Para ello, el soporte

calcinado (Ni/AlMg) se puso en contacto con un volumen de disolución de la sal de platino ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) que solo llena los poros del soporte. Posteriormente, se secó a 105 °C durante al menos 15 h.

- Ni/AlMg promotor estaño (NiSn/AlMg): pH final 8,2 al igual que el catalizador Ni/AlTi no hay problemas de formación de complejos amoniacales con el Sn pero sí con el Ni.

El material precipitado, filtrado, lavado y secado recibe el nombre de precursor hidratado. Éste se tamiza a un tamaño de partícula en un intervalo comprendido entre 160 y 500 μm para posteriormente llevar a cabo la calcinación.

3.1.1.2 Calcinación del precursor hidratado

El sistema experimental, que se muestra en la Figura 3.2, consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 25,4 mm y una placa distribuidora de inconel. El reactor se coloca dentro del horno eléctrico. El precursor hidratado, molido y tamizado, se coloca dentro del reactor. El termopar tipo K se sitúa directamente en el lecho formado por el precursor hidratado. El controlador de flujo másico alimenta un caudal de aire de 140 $\text{cm}^3 \text{ N/min}$. Los gases que se liberan, debido a la descomposición térmica, salen del reactor y pasan a través de un sistema de lavado que consiste en una disolución de NaOH colocada dentro de un borboteador para eliminar los gases perniciosos antes de que lleguen al vento.

La calcinación de los distintos precursores hidratados se lleva a cabo en atmósfera de aire. A través de esta etapa se consigue que los hidróxidos que forman parte del precursor hidratado se descompongan formando sus respectivos óxidos metálicos y, además, se consigue eliminar otras especies presentes en el precursor, como pueden ser H_2O , NO_x y NH_3 .

El control de la temperatura de calcinación y la rampa empleada en el calentamiento es extremadamente importante ya que afectará a las propiedades de los catalizadores. En la primera rampa se alcanza la temperatura de 110 °C donde se elimina parte del agua de coordinación ocluida dentro de la estructura del precursor hidratado. En la segunda rampa se alcanzan los 200 °C donde se produce simultáneamente tanto la eliminación total del agua de coordinación como parte de los NO_x que se forman por la oxidación del NH_3 .

presente en el sólido, que no se haya conseguido eliminar en la fase de lavado. En la tercera rampa se alcanza una temperatura de 320 °C aproximadamente a 1 °C/min, donde se produce una reacción exotérmica formándose una gran cantidad de compuestos de NO_x a la vez que tiene lugar la descomposición de la estructura de la hidrotalcita (García y cols., 1998 y Alzamora y cols., 1981). La temperatura final de calcinación una vez alcanzada se mantiene durante 3 horas. Una vez finalizada la calcinación del catalizador se muele y tamiza a un tamaño de partícula entre 160-320 µm

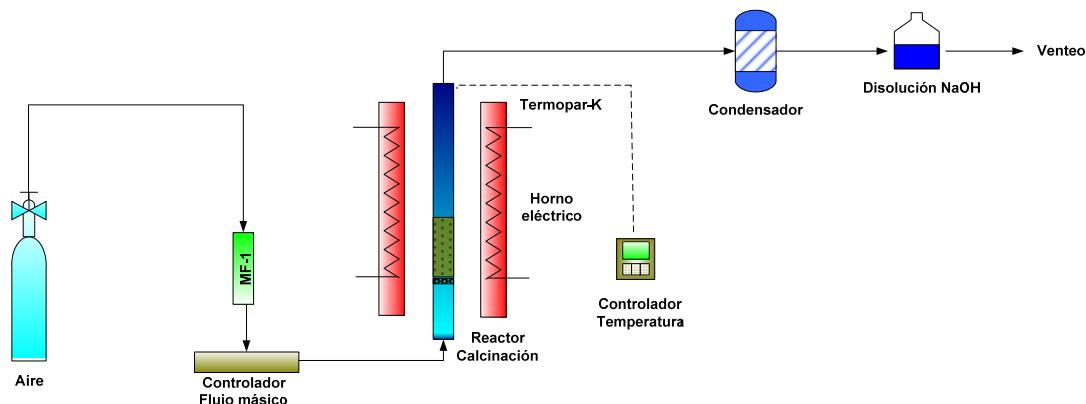


Figura 3.2 Esquema de la instalación empleada en la calcinación del precursor hidratado

Los catalizadores coprecipitados cuya relación atómica M(II)/M(III) se encuentra entre 0,5 y 1,0 dan lugar después de la calcinación a la formación de la fase espinela. Esto es debido a la migración y al exceso de iones divalentes fuera de la estructura de la espinela provocando un aumento en la formación de óxidos tipo M(II)O fuera de la espinela estequiométrica (M(II)Al₂O₄), lo que además conlleva un aumento en el tamaño de las cristalitas (Cavani y cols., 1991 y Puxley y cols., 1983). En este trabajo hay tres catalizadores que se encuentran por debajo de este intervalo, 15Ni/Al (0,18), 28Ni/Al (0,39) y Ni/AlLa (0,39), al tener relaciones atómicas M(II)/M(III) tan bajas tienen un déficit en cationes divalentes por lo que el tamaño de sus cristalitas será menor y por tanto menos cristalino será el sólido, lo cual es apreciado en el análisis de XRD. Por otra parte hay un catalizador cuya relación molar M(II)/M(III) se encuentra por encima de 1,0 se trata del catalizador 54Ni/Al (1,17) en este caso aumenta la cantidad de NiO que se forma debido al exceso de cationes divalentes en el sólido reduciendo la fase de espinela dando lugar a cristalitas de mayor tamaño.

Las estructuras de espinelas son aconsejables en los procesos catalíticos dando una alta estabilidad térmica y pequeños tamaños de cristal. Además se pueden emplear como

soportes debido a su alta resistencia tanto a ácidos como a bases, a su elevada superficie específica y a que poseen altos puntos de fusión.

3.1.1.3 Reducción del catalizador

Los catalizadores calcinados se reducen antes de llevar a cabo el experimento con el fin de obtener las fases metálicas activas. En este trabajo se ha empleado principalmente el níquel como fase activa metálica cuya reducción evoluciona de la siguiente forma:



La fase de espinela es más difícil de reducir que la fase de NiO debido a la fuerte interacción del níquel con el soporte (Bangala y cols., 1998). La activación/reducción de los catalizadores se llevó a cabo *in situ* previa a la realización del experimento de reformado en fase acuosa para evitar el contacto del níquel con el aire y su oxidación. La reducción se realiza con un flujo de hidrógeno (100 cm³ N/min) a 650 °C, en la mayoría de casos, durante 1 hora.

3.1.2 *Catalizadores impregnados a humedad incipiente*

Mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente se han preparado una serie de catalizadores basados en níquel, como fase activa, variando el tipo de soporte utilizado (γ -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, TiO₂) para estudiar cómo afecta este parámetro en el reformado en fase acuosa. También se han preparado catalizadores de platino, con distintas cargas metálicas, sobre γ -alúmina.

3.1.2.1 Preparación del catalizador

La impregnación es una técnica de preparación en la que una disolución del precursor de la fase activa se pone en contacto con el soporte, generalmente poroso. Mediante esta técnica la forma y el tamaño de las partículas del catalizador quedan determinados por el soporte sobre el que se realiza la impregnación y no es factible para obtener catalizadores con altas cargas de metal aunque se utilicen impregnaciones múltiples. Existen dos métodos; la impregnación seca y la impregnación a humedad incipiente (Anderson y Fernández 2005).

En el presente trabajo se han empleado una serie de soportes como son: γ -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, TiO₂. Los soportes empleados se muelen y se tamizan a un tamaño de partícula entre 160-320 μm , en el caso de la γ -Al₂O₃ y del MgO se llevó a cabo de esta manera ya que se dispuso de un material de tamaño de partícula mayor de 320 μm . El TiO₂ y el La₂O₃ se consiguieron en forma de polvo por lo que se tuvo que compactar en una prensa hidráulica para obtener una serie de pastillas, las cuales a continuación se molieron y tamizaron al tamaño de partícula deseado.

El soporte La₂O₃ fue sintetizado en el laboratorio por un método similar al empleado por Murugan y cols., (2006). En la Figura 3.3 se muestra un esquema de la preparación del soporte La₂O₃.

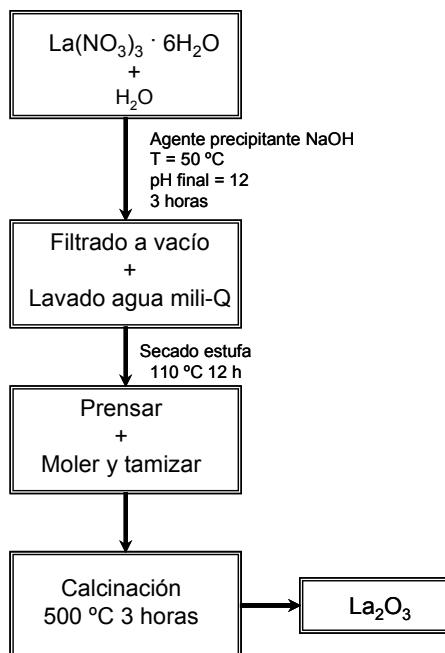


Figura 3.3 Esquema de la preparación del soporte La₂O₃

En primer lugar el nitrato de lantano se disuelve en agua mili-Q para obtener una disolución 0,1 M. A esta disolución se le añade gota a gota con la ayuda de un embudo de adición una disolución de NaOH, precipitando el hidróxido de lantano. Durante toda la preparación se mantiene una agitación constante y una temperatura de 50 °C. La adición del NaOH se continúa hasta llegar a un pH de 12 para asegurarse de que la precipitación ha sido completa. El hidróxido de lantano hidratado, que se encuentra en forma de gel, se filtra con una bomba de vacío y se lava con agua mili-Q a 50 °C para eliminar los iones no precipitados, principalmente Na⁺. Seguidamente el precipitado se seca en la estufa durante 15 h a 110 °C. El polvo obtenido se trata de láminas de La(OH)₃ las cuales se compactaron en la prensa hidráulica para posteriormente molerlo y tamizarlo a un tamaño de partícula

entre 160-320 μm . El soporte final es óxido de lantano y para obtenerlo se lleva a cabo una calcinación a 500 °C durante 3 horas de esta manera además de eliminar el agua intersticial ocluida entre las láminas del hidróxido de lantano se eliminan los nitratos de la sal de lantano en forma de NO_x .

En la impregnación a humedad incipiente, el soporte es mezclado sobre una disolución que contiene el precursor de la fase activa. Este tipo de impregnación transcurre a través de varios procesos (Anderson y Fernández, 2005):

- El precursor de la fase activa contenida en la disolución se dirige hacia los poros del soporte.
- Se produce la difusión de la fase activa a través de los poros del soporte.
- Posteriormente tiene lugar la absorción de la fase activa sobre las paredes de los poros.
- Y por último, la fase activa se dirige hacia la superficie del soporte una vez los poros se encuentran totalmente inundados por la disolución.

Finalizada la impregnación el catalizador es sometido a una etapa de secado, esta etapa es decisiva en la preparación de este tipo de catalizadores ya que afecta directamente a la distribución de la fase activa sobre el soporte y en definitiva a la calidad de los catalizadores. En el secado tiene lugar la sobresaturación de la disolución dentro de los poros del soporte, la sobresaturación se favorece con una rápida evaporación y por tanto está asociado a una alta dispersión de la fase activa pero si se realiza a través de un calentamiento acelerado el soporte puede llegar a hervir obteniéndose una distribución poco homogénea. Por otro lado, mediante un secado lento puede llegar a ocurrir una migración del líquido impregnado fuera de la superficie del soporte mediante capilaridad, resultando una distribución poco homogénea. La temperatura y el tiempo de secado dependerán del tipo de soporte utilizado; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 110 °C durante 15 h, MgO 50 °C durante 10 h, La_2O_3 50 °C durante 5 h, TiO_2 50 °C durante 5 h. Finalmente los catalizadores impregnados se someten a una calcinación y a una etapa de reducción para la activación del catalizador la cual se realiza previamente a la reacción de reformado.

3.1.2.2 Calcinación del catalizador

La calcinación de estos catalizadores se realizó en el montaje que se muestra en la Figura 3.2, al igual que el resto de catalizadores preparados para este trabajo.

La Tabla 3.3 muestra los catalizadores preparados por la técnica de impregnación, temperaturas de calcinación, de reducción y cargas metálicas empleadas de la fase activa. En el estudio realizado con distintos tipos de soporte se empleó la misma carga metálica de fase activa (10% en peso de níquel), además la temperatura y condiciones de calcinación de estos catalizadores fue la misma, excepto para el catalizador Ni/TiO₂ que se emplearon dos temperaturas de calcinación distintas.

Si la temperatura de calcinación es muy elevada se forma una gran cantidad de TiO₂ rutilo en el catalizador al producirse un cambio de fase (anatasa → rutilo) siendo mejor estructura catalítica la anatasa, ya que las interacciones con la fase activa son más débiles y será más fácil su reducción. Existe por tanto un óptimo en la temperatura de calcinación, para este soporte, dependiendo de las condiciones de reacción, del proceso en el que se utiliza y la preparación del catalizador empleada, por ejemplo Quan y cols., (2007) observaron que la mejor temperatura de calcinación era de 600 °C empleando el método sol-gel, para un catalizador de TiO₂ dopado con lantano en fotocatálisis; mientras que utilizando la técnica de coprecipitación la temperatura más adecuada era de 700-800 °C.

Tabla 3.3 Características de la preparación de los catalizadores impregnados

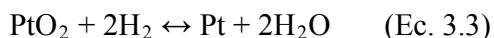
Tipo de catalizador	T calcinación (°C)/Tiempo (h)	T reducción (°C)/ Tiempo (min)	M ^a % peso
Ni/γ-Al ₂ O ₃	750/3	650/60	10
Ni/MgO	750/3	650/60	10
		750/120	
Ni/La ₂ O ₃	750/3	650/60	10
Ni/TiO ₂	750/3	650/60	10
	650/3	650/60	
Pt/γ-Al ₂ O ₃	260/2	260/90	1
			3

M^a corresponde a la fase activa empleada (Ni, Pt).

También se han preparado catalizadores de platino, con distintas cargas metálicas (1 3 % en peso), sobre alúmina cuyas temperaturas de calcinación fue de 260 °C durante 2 horas.

3.1.2.3 Reducción del catalizador

Los catalizadores impregnados calcinados se reducen antes de llevar a cabo el experimento con el fin de obtener las fases metálicas activas, al igual que los catalizadores coprecipitados. Se han empleado níquel y platino como fases activas metálicas cuya reducción evoluciona de la siguiente forma:



La activación/reducción de los catalizadores se llevó a cabo *in situ* previo a la realización del experimento de reformado en fase acuosa. La reducción se lleva a cabo con un caudal de hidrógeno (100 cm³ N/min) a 650 °C normalmente, durante 1 hora. Hay dos excepciones: el catalizador de platino, cuya temperatura de reducción es de 260 °C al igual que su calcinación, durante 90 minutos con una rampa más lenta de calentamiento; y el catalizador Ni/MgO en el que se observó al caracterizarlo por TPR que precisaba de mayores temperaturas de reducción, ya que la interacción del Ni con el soporte, MgO, es mucho mayor, por lo que se utilizó una temperatura de reducción de 750 °C y también se prolongó el tiempo de reducción a 2 horas.

3.2 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores antes de ser utilizados en la reacción fueron caracterizados por las siguientes técnicas: Espectrometría de Emisión Óptica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD) y reducción a temperatura programada (TPR).

3.2.1 Análisis elemental

El análisis elemental de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). El equipo se encuentra disponible en el Servicio de Apoyo a la Investigación (*SAI*) de la Universidad de Zaragoza. Se trata un Thermo Elemental IRIS Intrepid Radial, provisto de un inyector automático Timberline IIS.

El análisis elemental mediante esta técnica permite conocer la concentración de los diferentes metales en disolución en términos de concentración de ppm (mg/L). Para ello, se

disuelven los precursores hidratados, en el caso de los catalizadores coprecipitados y los precursores calcinados para los catalizadores impregnados, en agua regia (ácido clorhídrico y ácido nítrico con una relación aproximada de 3:1) y se diluyen a una concentración aproximada entre 5-50 ppm si es factible.

Los resultados se presentan en las Tablas 3.4 a 3.7. En dichas tablas se refleja la comparación entre el valor de la relación atómica Ni/ (Ni+Al+M+X) teórica y experimental, al igual que los valores de la relación atómica M/Al para los catalizadores donde se modifica el soporte, los valores de la relación X/Ni teórica y experimental para los catalizadores donde se añadieron promotores a la fase activa y el % en peso de la fase activa para los catalizadores impregnados.

3.2.1.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados

En la Tabla 3.4 se muestra la composición química analizada de los catalizadores Ni/Al coprecipitados preparados para las distintas relaciones atómicas Ni/ (Ni+Al) empleadas.

Tabla 3.4 Resultados del análisis elemental de los catalizadores Ni/Al coprecipitados con diferentes relaciones atómicas Ni/(Ni+Al)

Catalizador	Relación atómica (%) (Ni/Ni+Al)		Relación atómica Ni:Al	
	Teórica	Experim.	Teórica	Experim.
15Ni/Al	15	14	1 : 5,7	1 : 6,1
28Ni/Al	28	27	1 : 2,6	1 : 2,7
41Ni/Al	41	39	1 : 1,4	1 : 1,6
54Ni/Al	54	52	1 : 0,9	1 : 0,9

El contenido en níquel de estos catalizadores en general, muestra una buena concordancia entre relaciones teóricas y experimentales. Además, se observa que el valor experimental es un poco inferior al esperado, probablemente debido a que el níquel no se incorporó totalmente sobre el precursor hidratado. Los valores experimentales del contenido en níquel para estos catalizadores se encuentran entre un 3 y un 7% por debajo de los valores teóricos, al observar las relaciones atómicas Ni/Ni+Al, por lo que es de esperar que se hayan formado complejos del tipo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ debido al valor del pH usado en la preparación de estos catalizadores.

3.2.1.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte

En la Tabla 3.5 se muestra la composición química analizada de los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con distintos promotores del soporte (Mg, La y Ti).

La relación atómica relativa ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al}+\text{M})$) en general muestra una gran similitud entre los valores teóricos y los experimentales, si bien cabe destacar la gran diferencia exhibida por el catalizador denominado como Ni/AlTi, el cual muestra aproximadamente un 15% por debajo del contenido en níquel del valor teórico. La causa de esta diferencia puede ser debida a varios factores como por ejemplo, el empleo de un anión diferente al resto de las preparaciones, para este catalizador se usó TiCl_4 en lugar de la correspondiente sal de nitrato y puede que actuara como interferencia en la incorporación del níquel sobre el catalizador, lo cual queda reflejado también en el catalizador NiSn/AlMg donde igualmente se empleó una sal de cloruro en lugar de la sal de nitrato en su preparación.

Tabla 3.5 Resultados del análisis elemental de los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti

Catalizador	relación atómica (%) ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al}+\text{M}^a)$)		relación atómica (Ni:Al:M ^a)	
	Teórico	Experim. \pm DS	Teórico	Experim. \pm DS
28Ni/Al	28	27	1:2,6: -	1:2,7: -
Ni/AlMg	28	26	1:2:0,5	1:2,2:0,7
Ni/AlLa	28	26	1:2,5:0,1	1:2,7:0,1
Ni/AlTi	28	24 \pm 0,10	1:2,2:0,3	1:2,7:0,5

M^a corresponde al promotor del soporte: Mg, La y Ti.

En la relación atómica Ni:Al:M (donde M es bien Mg, La o Ti) se observa que la incorporación del lantano es correcta, mientras que tanto con el magnesio como con el titanio se obtienen valores más altos de lo esperado, indicando que precipitó menos cantidad del modificador del soporte del previsto, al igual que menor cantidad de aluminio.

Con la finalidad de conocer la reproducibilidad de los análisis se realizaron dos análisis elementales distintos para el catalizador Ni/AlTi, a partir del cual se calculó la desviación estándar (DS). El bajo valor de DS obtenido indica la reproducibilidad de esta técnica de análisis y además muestra que hay poca dispersión en los resultados, y por tanto el método de preparación se realizó adecuadamente.

3.2.1.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa

En la Tabla 3.6 se muestra la composición química analizada de los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados añadiendo promotor a la fase activa (Co, Cu, Ce, Pt y Sn).

En las relaciones atómicas ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al}+\text{Mg}+\text{X})$) para los distintos catalizadores se observa que hay valores experimentales mayores que los teóricos para los catalizadores Ni-Co/AlMg y Ni-Cu/AlMg y valores experimentales menores que los teóricos en el resto de los catalizadores. Los catalizadores cuyas relaciones atómicas experimentales son mayores que las teóricas lo son entre un 2-3% superiores, lo que indica que la incorporación de los metales es adecuada.

Por otro lado, las relaciones experimentales inferiores a las teóricas puede ser debido a una incompleta incorporación del Ni durante la preparación de los precursores hidratados, ya que el níquel forma complejos con el amoniaco, empleado como agente precipitante. La constante de formación de complejos de níquel con el amoniaco es $\beta'_4 = 7,7$ y, teóricamente, a partir de un valor de pH de 7,7 la formación de complejos comienza a ser relevante (Burriel y cols., 1985) y el pH final en la preparación de estos catalizadores fue de 8,2 ya que a pH inferiores el magnesio no precipita. En el caso del catalizador NiCe/AlMg, preparado por coprecipitación a pH constante de 10,5 en el medio de coprecipitación no hay amoniaco, pero sí mayor concentración de iones OH^- que igualmente pueden formar complejos con el níquel, lo que explica la menor incorporación.

Tabla 3.6 Resultados del análisis elemental de los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados al añadir promotores a la fase activa

Catalizador	relación atom. (%) ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al}+\text{Mg}+\text{X}^a)$)		relación atom. Ni:Al:Mg:X	
	Teórico	Experim.	Teórico	Experim.
NiCo/AlMg	27,5	28,6	1:2:0,5:0,1	1:2:0,5:0,1
NiCu/AlMg	28	28,7	1:2:0,5:0,033	1:2:0,5:0,023
NiCe/AlMg	28	26	1:2:0,5:0,05	1:2,2:0,7:0,04
NiPt/AlMg	28	24	1:2:0,5:0,01	1:2,5:0,7:0,008
NiSn/AlMg	28	$23,5 \pm 0,051$	1:2:0,5:0,11	1:2,4:0,7:0,15

X^a corresponde al promotor de la fase activa: Co, Cu, Ce, Sn, Pt.

La relación atómica Ni:Al:Mg:X (donde X corresponde a Co, Cu, Ce, Pt o Sn) indica como se han incorporado los metales en el catalizador. Para los catalizadores NiCo/AlMg y NiCu/AlMg se observa una mayor relación Ni/(Ni+Al+Mg+X) con respecto

al valor teórico, mientras que la única diferencia observada es que el cobre se incorpora en menor grado que el cobalto.

3.2.1.4 Catalizadores impregnados

En la Tabla 3.7 se muestra la composición química analizada para los catalizadores preparados mediante impregnación a humedad incipiente. Hay que destacar que el catalizador Ni/TiO₂ analizado fue el calcinado a 750 °C.

El % en peso de las fases activas de estos catalizadores en general muestran una similitud entre los valores teóricos y los experimentales. Las mejores incorporaciones del níquel sobre el soporte se obtienen para los soportes de La₂O₃ y TiO₂. El llenado de los poros con las disoluciones de las sales metálicas para los distintos soportes no fue especialmente bueno para la γ-Al₂O₃ ni para el MgO donde se observa una diferencia entre el valor teórico calculado y el experimental analizado. El mismo resultado se obtiene cuando la fase activa es el Pt, la γ-Al₂O₃ no termina de incorporar toda la fase metálica lo que puede conllevar a una menor cantidad de centros activos para la reacción.

Tabla 3.7 Resultados del análisis elemental de los catalizadores impregnados

Catalizador	% peso X ^a	
	Teórico	Experim.
Ni/γ-Al ₂ O ₃	10	7
Ni/MgO	10	8
Ni/La ₂ O ₃	10	10
Ni/TiO ₂	10	9
Pt/γ-Al ₂ O ₃	1	0,84
	3	2,13

X^a corresponde al % de gramos de la fase activa: Ni, Pt.

3.2.2 Adsorción de nitrógeno

La superficie específica de los catalizadores calcinados se determinó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K utilizando ecuación BET (Brunauer - Emmett - Teller). El equipo empleado es un TRISTAR II 300 V6.08A provisto de un analizador MICROMERITICS ASAP 2020 localizado en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 8 horas en un flujo de nitrógeno.

Los resultados obtenidos de los catalizadores calcinados se encuentran reflejados en las Tablas 3.8 a 3.11. En dichas tablas se presentan además de los valores de superficie específica BET (m^2/g), el volumen de poro (cm^3/g) obtenidos por método de BJH (Barrett - Joiner - Halenda) en la rampa de adsorción y el diámetro de poro promedio (nm).

3.2.2.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados correspondientes a los catalizadores Ni/Al coprecipitados con distintas relaciones atómicas Ni/(Ni+Al) empleadas. Al aumentar el contenido en níquel del catalizador la superficie específica disminuye. El catalizador 15Ni/Al muestra mayores valores de volumen de poro que el resto de catalizadores.

Tabla 3.8 Resultados de la adsorción de N_2 de los catalizadores Ni/Al coprecipitados con diferentes relaciones atómicas Ni/Ni+Al

Catalizador	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$		$V_{\text{poro}}(\text{cm}^3/\text{g})$		$D_{\text{poro}}(\text{nm})$	
	$T_{\text{cal}}=500^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}}=750^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}}=500^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}}=750^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}}=500^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}}=750^\circ\text{C}$
15Ni/Al	302	216	0,29	0,26	3,3	3,9
28Ni/Al	279	192	0,19	0,20	3,3	3,6
41Ni/Al	196	177	0,23	0,20	3,9	3,8
54Ni/Al	168	141	0,21	0,22	4,3	5,1

El catalizador 28Ni/Al500 tiene una superficie específica de $279 \text{ m}^2/\text{g}$ y desciende a un valor de $192 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando la temperatura de calcinación aumenta de 500 a 750°C , lo que indica una perdida del 45% de su superficie específica por el incremento de la temperatura de calcinación. Esto es debido a la sinterización térmica del NiO y del soporte de los catalizadores. Sin embargo, este efecto es menor al aumentar el contenido en níquel ya que la pérdida de la superficie específica es del 10% y del 20% para los catalizadores 41Ni/Al y 54Ni/Al respectivamente al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 750°C . Estos resultados coinciden con los descritos por otros autores como García y cols., (1998), Twigg y Richardson (2000) y Sahli y cols., (2006). Además, los resultados son similares para catalizadores coprecipitados caracterizados mediante esta técnica con respecto a otros autores. El catalizador 28Ni/Al tiene una superficie específica de $175 \text{ m}^2/\text{g}$ en el trabajo de Medrano y cols. (2008), y de $205 \text{ m}^2/\text{g}$ en el trabajo de Bimbela y cols. (2007), ambos calcinados a 750°C durante 3 h.

En la Figura 3.4 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción para los catalizadores con distintas relaciones Ni/Ni+Al (15, 28, 41

y 54%), calcinados a dos temperaturas diferentes (a) 500 °C y (b) 750 °C. La distribución del tamaño de poro confirma que las muestras son mesoporosas con diámetros de poros comprendidos entre 3 y 5 nm. Todas las distribuciones presentan un máximo en torno a 3-4 nm excepto para las muestras de mayor contenido en níquel que el máximo se desplaza con respecto al resto de muestras en torno a 4-5 nm. Además, la curva de distribución es más ancha que en las otras muestras, indicando una mayor variación de poros.

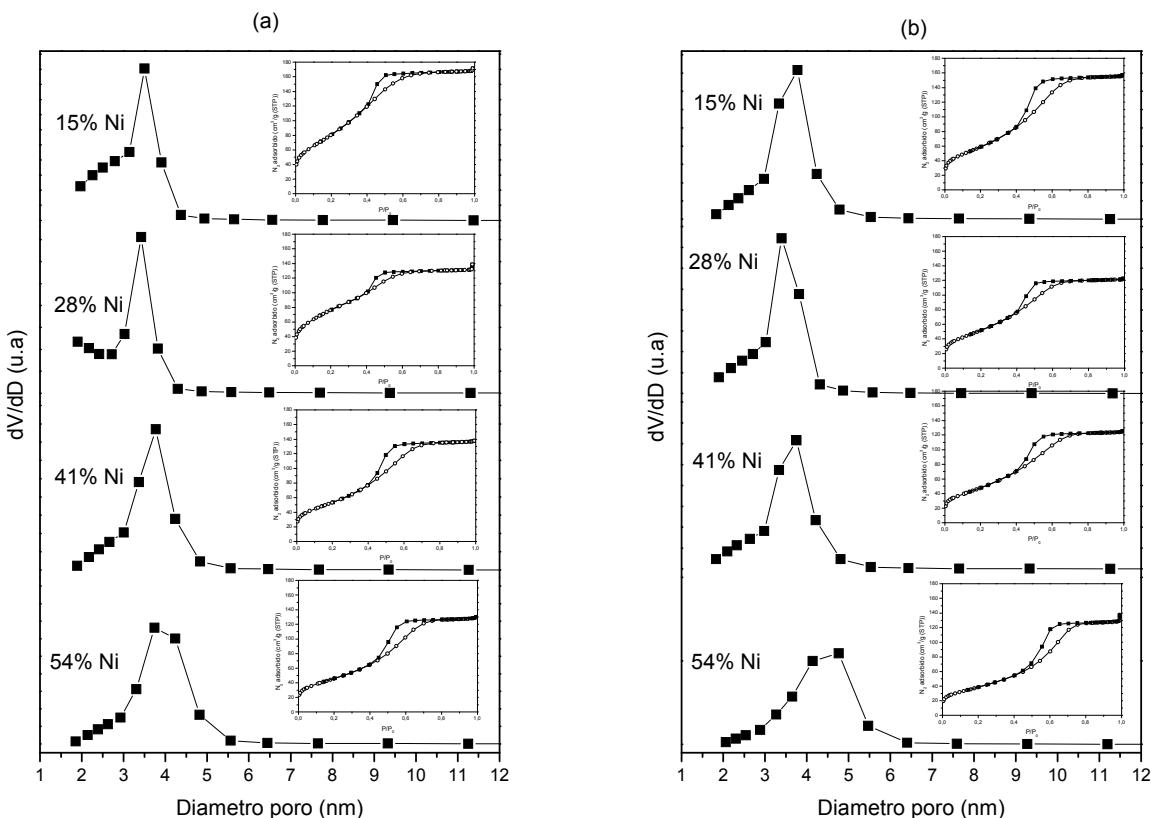


Figura 3.4 Distribución de tamaños de poro e isotermas de adsorción para los catalizadores Ni/Al (a) calcinados a 500 °C y (b) calcinados a 750 °C

Las isotermas muestran una apariencia similar a una isoterma de adsorción tipo IV, según la clasificación dada por la IUPAC correspondiente a una adsorción en multicapas sobre sólidos mesoporosos con histéresis debida la condensación por la forma irregular de los capilares que se asemeja al tipo H2, según la IUPAC, con poros de cuello de botella o con forma de tintero.

3.2.2.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte

En la Tabla 3.9 se muestra los resultados de los catalizadores Ni/Al coprecipitados añadiendo modificadores del soporte: magnesio, lantano y titanio.

Tabla 3.9 Resultados de la adsorción de N_2 de los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti

Catalizador	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{poro}(cm^3/g)$	$D_{poro}(nm)$
28Ni/Al	192	0,20	3,6
Ni/AlMg	145	0,17	4,6
Ni/AlLa	187	0,23	4,2
Ni/AlTi	86	0,28	11,7

Al añadir modificadores al soporte del catalizador de referencia, 28Ni/Al, se observa que la superficie específica disminuye en mayor o menor grado dependiendo del tipo y de la naturaleza del metal modificador. El catalizador 28Ni/Al tiene una superficie específica de $192\ m^2/g$ y este valor desciende a $86\ m^2/g$ cuando se añade Ti como modificador lo que provoca una pérdida de casi el 50% de su superficie específica. Sin embargo, este efecto es menor al emplear magnesio ya que la pérdida de la superficie específica es del 25%. La disminución de las áreas es debido a que el contenido en aluminio en los catalizadores modificados es menor, especialmente en el catalizador Ni/AlTi, traduciéndose en un descenso de la superficie específica, ya que el aluminio es el catión que mayor superficie aporta a estos catalizadores. Estos resultados son similares con respecto a los obtenidos por otros autores, así en el trabajo de Medrano y cols., (2009) muestra un valor para el catalizador Ni/AlMg con la misma relación molar de $114\ m^2/g$. También en la bibliografía se encuentran valores parecidos para el catalizador Ni/AlLa, en el trabajo realizado por Galdamez y cols., (2005) donde se muestra un valor de superficie específica de $141\ m^2/g$ para el catalizador Ni/AlLa con un 8% en peso de La_2O_3 .

En la Figura 3.5 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción para los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti. Las curvas confirman que las muestras son mesoporosas, ya que no superan los 50 nm de diámetro promedio de poro. Sin embargo, el catalizador Ni/AlMg muestra un diámetro de poro comprendido entre 2 y 7 nm, mientras que al emplear otros modificadores como el La y el Ti el diámetro aumenta en un intervalo entre 3-12 nm a un intervalo de 3-20 nm para los catalizadores Ni/AlLa y Ni/AlTi respectivamente. En estos dos últimos catalizadores no se aprecian mesoporos de tipo tintero mientras que para el catalizador Ni/AlMg sí se aprecia este tipo de poros. Con la introducción de modificadores de soporte a los catalizadores coprecipitados cambia la estructura porosa y el tamaño de los poros. Estas diferencias entre los diámetros de poros se pueden atribuir a la formación de los poros y canales durante la calcinación donde se produce la migración del agua y NO_x ocluido dentro del precursor

hidratado, dependiendo de la velocidad de la migración de esos gases se forman poros de mayor o menor tamaño, como es el caso para el catalizador Ni/AlTi.

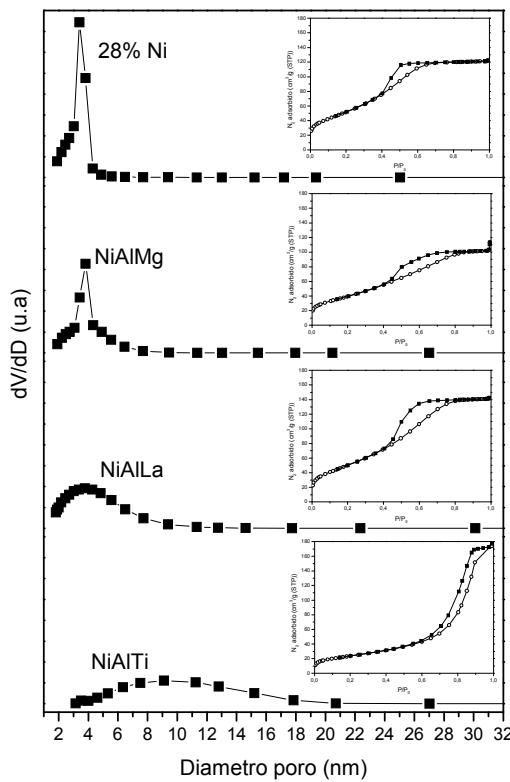


Figura 3.5 Distribución de tamaño de poro e isoterma de adsorción para los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti.

Las isotermas se atribuyen a una isoterma de adsorción de tipo IV, que corresponde a una adsorción en mult capas sobre materiales porosos. Las diferencias se presentan en la forma de las curvas de histéresis. En los catalizadores modificados con Mg y La las curvas de histéresis son de tipo H2 al igual que los catalizadores Ni/Al coprecipitados con diferentes relaciones atómicas Ni/(Ni+Al), típica de óxidos inorgánicos, mientras que para el catalizador Ni/AlTi el lazo de histéresis cambia de forma asemejándose a la de tipo H3, habitualmente característica de los poros formados por láminas paralelas, observándose como afecta la forma de la isoterma en la geometría y el tamaño de los poros.

El nitrógeno adsorbido a presiones relativas superiores a 0,4 es debido al llenado de los mesoporos del sólido y en caso del catalizador Ni/AlTi se observa que la isoterma comienza a una presiones relativas de 0,6 mostrando mesoporos de mayor tamaño que el resto de catalizadores.

3.2.2.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa

En la Tabla 3.10 se muestra la superficie específica BET, el volumen y diámetro de poros de los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados añadiendo promotores de la fase activa.

Tabla 3.10 Resultados de la adsorción de N_2 de los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados al añadir promotores a la fase activa

Catalizador	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{poro}(cm^3/g)$	$D_{poro}(nm)$
Ni/AlMg	145	0,17	4,6
NiCo/AlMg	132	0,27	7,2
NiCu/AlMg	129	0,18	4,9
NiCe/AlMg	82	0,27	10,6
NiPt/AlMg	139	0,18	4,9
NiSn/AlMg	157	0,31	6,8

Al añadir promotores a la fase activa al catalizador Ni/AlMg se observa que la superficie específica tiende a disminuir su valor en mayor o menor grado dependiendo del tipo y de la naturaleza del promotor. El caso más acusado y llamativo se encuentra en el catalizador NiCe/AlMg. Al compararlo con el catalizador Ni/AlMg se observa que su superficie específica desciende de 145 a 82 m^2/g lo que provoca una pérdida de un 40% de la superficie específica del catalizador. Esto es debido a que en general los sólidos que contienen CeO_2 presentan valores de superficie específica bajos, ya que este tipo de óxidos no son porosos. El resto de estos catalizadores si bien disminuyen su superficie específica no lo hacen más que entre un 4 y un 8%.

Estos resultados se encuentran en un intervalo similar con respecto a los obtenidos por otros autores, así en el trabajo de Daza y cols., (2008) muestra un valor para el catalizador NiCe/AlMg con un 3% en peso de CeO_2 de 106 m^2/g . También en la bibliografía se encuentran valores parecidos para el catalizador Ni/Al/Co y Cu/Mg/Al, en el trabajo realizado por Ramos y cols., (2007) se presenta un valor de superficie específica de 131 m^2/g para el catalizador Ni/Al/Co con una relación atómica Co/Ni de 0,25 mientras que en el trabajo realizado por Guil-López y cols., (2011) muestran una superficie específica de 135 m^2/g para el catalizador Cu/Mg/Al con una relación atómica 18:46:36.

En la Figura 3.6 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción para los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con distintos promotores de la fase activa. Las curvas indican que se trata de sólidos mesoporosos con diámetros de poro comprendidos en un intervalo entre 2 y 12 nm. Todas las distribuciones

presentan un máximo inferior a 7 nm, excepto el catalizador NiCe/AlMg cuyo máximo aparece sobre 9 nm.

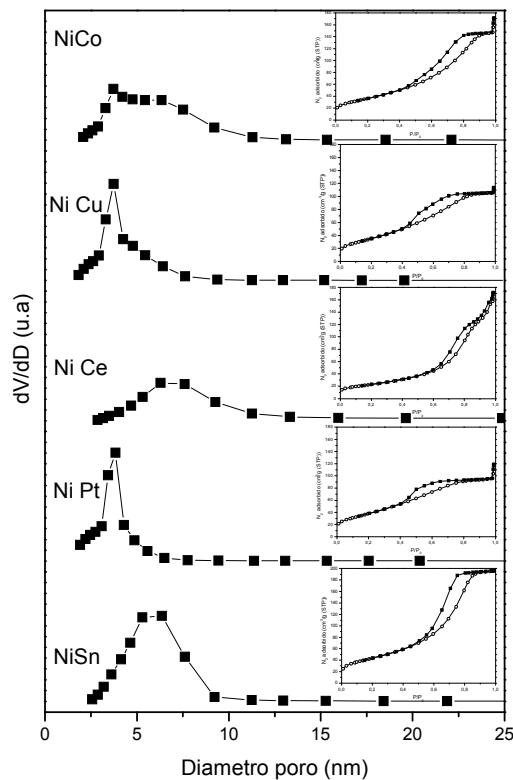


Figura 3.6 Distribución de tamaños de poro e isotermas de adsorción para los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con distintos promotores de la fase activa

Las isotermas muestran una apariencia similar en estos catalizadores, una isoterma de tipo IV que corresponde a materiales mesoporosos, excepto para el catalizador NiCe/AlMg al que se le puede atribuir una isoterma de adsorción de tipo V la cual es muy similar a la de tipo III y es característica cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles pero con la diferencia que el tramo final de la isoterma no es asintótico. También se observan diferencias en la forma de las curvas de histéresis, todos los catalizadores presentan un lazo de histéresis de tipo H2 excepto el catalizador NiCe/AlMg cuya curva de histéresis se asemeja más a la del tipo H3 típico de los poros que se forman por láminas paralelas.

3.2.2.4 Catalizadores impregnados

En la Tabla 3.11 se muestra la superficie específica BET, el volumen y diámetro de poros de los catalizadores preparados por impregnación y de los soportes utilizados en su preparación.

Tabla 3.11 Resultados de la adsorción de N_2 de los catalizadores impregnados y de los soportes empleados

Soporte/Catalizador	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{poro}(cm^3/g)$	$D_{poro}(nm)$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	142	0,42	10,5
$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	120	0,34	10,0
MgO	2	0,06	141
Ni/MgO	5	0,03	26,9
La_2O_3	16	0,09	23,9
$\text{Ni/La}_2\text{O}_3$	9	0,07	23,0
TiO_2	10	0,06	25,0
Ni/TiO_2	8	0,05	26,2
$1\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	152	0,42	10,2
$3\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	152	0,42	10,6

En los catalizadores preparados por impregnación la mayor parte de la superficie específica viene dada por el soporte empleado. Este hecho queda reflejado en las grandes diferencias entre los catalizadores donde el soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuya superficie específica es bastante elevada en comparación con el resto de soportes empleados. El catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una superficie específica de $120\text{ m}^2/\text{g}$ mientras que el soporte tiene una superficie específica de $142\text{ m}^2/\text{g}$, lo que implica una disminución del 15% debido a que sobre los poros del soporte quedan depositados los óxidos metálicos de la fase activa, en este caso el níquel. Para el resto de los soportes empleados las pérdidas de la superficie específica equivalen a un 40% para el La_2O_3 y un 20% para el TiO_2 lo que muestra que la incorporación de la fase activa sobre los distintos soportes se llevó a cabo correctamente siendo en el soporte de lantano el que mejor incorporación de la fase activa se logra, hecho que queda corroborado por los análisis de ICP donde se muestra que la incorporación del níquel sobre el La_2O_3 fue del 100%. Excepto la alúmina los soportes tienen una superficie específica muy baja, volúmenes de poros muy pequeños y diámetro de poros muy grandes. Los resultados obtenidos para el soporte MgO y el catalizador Ni/MgO no corresponde con el comportamiento comentado anteriormente debido posiblemente a que esta muestra es muy higroscópica y no se produce el llenado de poros correctamente.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores, en el trabajo realizado por Chen y cols., 2011 obtienen un valor de superficie específica para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de $210\text{ m}^2/\text{g}$ mientras que para el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un 15% de Ni y calcinado a una temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan un valor de $175\text{ m}^2/\text{g}$ correspondiéndose a unos valores y tendencias muy similares a las obtenidas en este trabajo. En la bibliografía se han encontrado además valores para la superficie específica tanto para el soporte MgO ($59\text{ m}^2/\text{g}$) como para el catalizador Ni/MgO ($48\text{ m}^2/\text{g}$), el cual contiene un 8% de Ni y fue

calcinado a 650 °C, en el trabajo realizado por Wang y cols., (2009). Otros autores como Fatsikostas y cols., (2002 y 2004) muestran valores de superficie específica para el soporte La_2O_3 de 3,9 m²/g y para el catalizador Ni/ La_2O_3 de 12,3 m²/g, cuyo contenido en níquel es del 17% y fue calcinado a 500 °C. Chen y cols., 2008 obtuvieron una superficie específica de 30,8 m²/g en el catalizador Ni/TiO₂, que prepararon por impregnación con un contenido en níquel del 20% y calcinaron a una temperatura de 700 °C, que es bastante superior al mostrado en este trabajo, estas diferencias pueden ser debidas a que los contenidos en níquel difieren entre uno y otro.

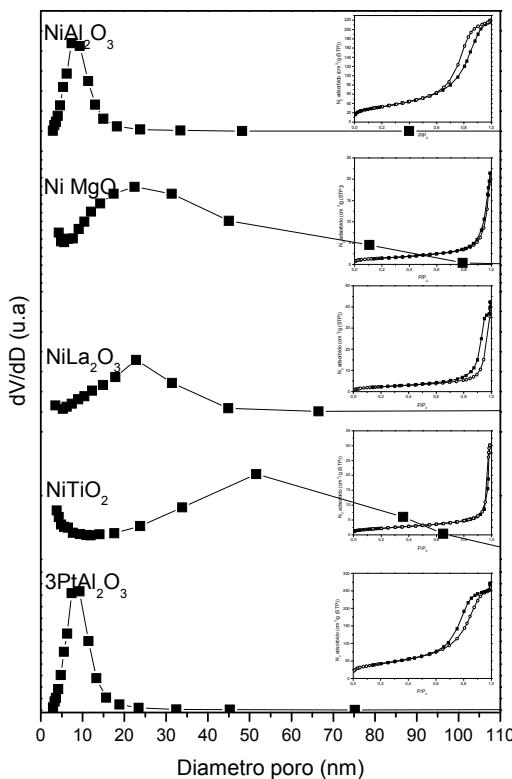


Figura 3.7 Distribución del tamaño de poro e isoterma de adsorción de los catalizadores preparados por impregnación

En la Figura 3.7 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción para los catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación. No todas las muestras son mesoporosas, ya que para el catalizador Ni/MgO y sobre todo en el catalizador Ni/TiO₂ se superan los 50 nm de diámetro promedio de poro. Los diámetros de poros se encuentran en diferentes intervalos, los catalizadores con soporte γ -Al₂O₃ están comprendidos entre 2 y 15 nm, mientras que el catalizador Ni/La₂O₃ se encuentra comprendido en el intervalo de 2 y 40 nm cuyo máximo está en un valor de 20 nm; estos catalizadores son claramente materiales mesoporosos. El catalizador Ni/MgO

tiene una distribución de poros con un intervalo muy amplio entre 5 y 100 nm pero su máximo se encuentra en un valor de 20 nm, lo que indica que parte del sólido tiene macroporos pero otra parte está formada por mesoporos. Por último, el catalizador Ni/TiO₂ es un material claramente con macroporos, su máximo en la distribución de poros se encuentra en un valor de 50 nm y en un intervalo comprendido entre 10 y 110 nm.

Las isotermas también se dividen en dos grupos. Los catalizadores cuyo soporte es γ -Al₂O₃ presentan una isoterma de tipo IV que corresponde a materiales mesoporosos con un lazo de histéresis del tipo H2 que puede dar lugar a los poros con forma de tintero. Los catalizadores Ni/MgO, Ni/La₂O₃ y Ni/TiO₂ se les puede atribuir una isoterma de adsorción de tipo V indicando que tienen interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, sus curvas de histéresis se asemejan a la del tipo H3 típico de los poros que se forman por láminas paralelas. Por esta razón, las gráficas de las isotermas no tienen todas las mismas escalas, los catalizadores basados en la alúmina son materiales claramente mesoporosos, mientras que el resto de soportes empleados son materiales algo más macroporosos con menor capacidad de adsorción.

3.2.3 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Todos los catalizadores calcinados frescos fueron analizados mediante Difracción de Rayos X (XRD). Las medidas de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente usando un difractómetro de la marca RIGAKU, modelo D/max 2500 provisto de un ánodo rotante. Este equipo se encuentra disponible en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu utilizando un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK_α 1,2.

Mediante esta técnica se determina la cristalinidad de los catalizadores preparados y se identifican las fases cristalinas presentes en las muestras. Las condiciones en que se realizan las medidas son 0,03°/s en un intervalo de 2θ desde 5° hasta 85°, si bien algunos de los análisis se amplió el intervalo de medida hasta 135°. Las fases presentes en las muestras fueron identificadas empleando la base de datos *JCPDS-International Centre for Diffraction Data-2000*.

3.2.3.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados

En la Figura 3.8 se representan los difractogramas obtenidos para los catalizadores Ni/Al coprecipitados con distintas relaciones atómicas Ni/(Ni+Al) calcinados a dos temperaturas distintas (a) 500 °C y (b) 750 °C. Las señales características de los picos de estas muestras corresponden a las fases de NiO y la espinela NiAl₂O₄.

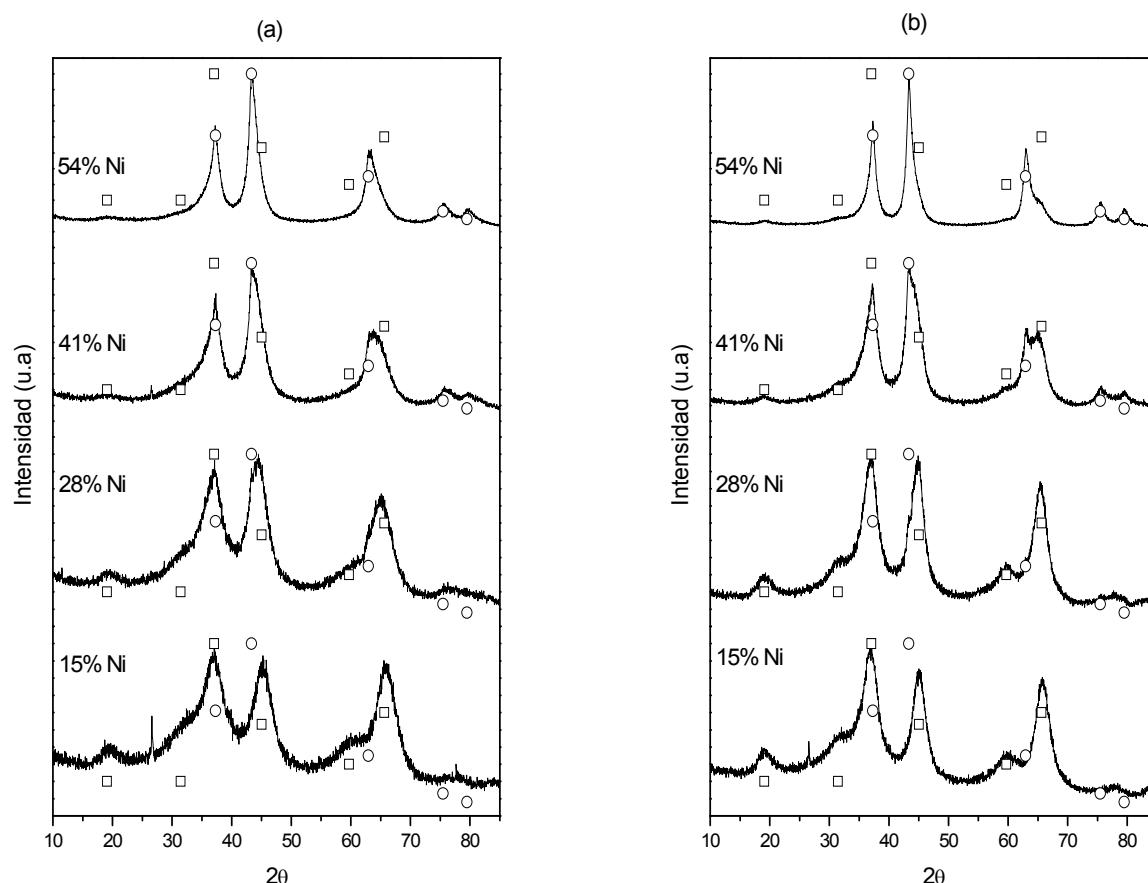


Figura 3.8 Difractogramas obtenidos para los catalizadores Ni/Al con distintas relaciones Ni/(Ni+Al) calcinados a dos temperaturas (a) 500 °C y (b) 750 °C. Patrones empleados: (○) NiO, (□) NiAl₂O₄

Las señales de los XRD de estos catalizadores exhiben picos anchos y asimétricos indicando que son muestras amorfas y poco cristalinas. Conforme aumenta la temperatura de calcinación se incrementa la cristalinidad de estos catalizadores y la proporción de fase de espinela. Peña y cols., (1996) publicaron que el aluminato de níquel se forma a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 400-450 °C, y que su proporción aumenta conforme se incrementa la temperatura de calcinación. Tendencias parecidas fueron observadas por García y cols., (1998) para los catalizadores Ni/Al coprecipitados con un % atómico relativo Ni/(Ni+Al) del 33%, valor correspondiente a la espinela estequiométrica.

Sahli y cols., (2006) observaron la misma tendencia, al aumentar la temperatura de calcinación la fase de espinela aumenta en intensidad la señal de sus picos.

Por otro lado, se distingue claramente un pico de la fase NiAl_2O_4 a 19° en las relaciones atómicas de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al})$ más bajas, mientras que conforme va aumentando esta relación la intensidad de ese pico disminuye hasta casi desaparecer para los catalizadores $54\text{Ni}/\text{Al}$. Las intensidades de los picos que corresponden con la fase de NiO con ángulos de 43° y 63° aumentan conforme se incrementa la relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al})$. Además, la disminución de la superficie específica al aumentar el contenido de níquel del catalizador se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos a partir del análisis XRD y el aumento que muestra la fase NiO . La fase de la espinela es la encargada de proporcionar la mayor parte de la superficie específica al catalizador, por lo tanto, el aumento de la fase NiO implica una disminución de la fase espinela, ya que hay menor contenido de aluminio en el catalizador, y esto conlleva una disminución de la superficie específica y del volumen de poros. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos en la bibliografía publicada (Al-Ubaid y Wolf 1988; García y cols., 1998).

Se puede concluir que al aumentar el contenido en níquel del catalizador aumenta la presencia de la fase NiO así como la cristalinidad de las muestras; mientras que en lo que respecta a la temperatura de calcinación, al aumentar ésta aumenta la cristalinidad de la muestra. El aumento de la temperatura de calcinación implica un aumento de la fase de espinela NiAl_2O_4 , la formación de esta fase también está favorecida en condiciones de bajo contenido en níquel.

3.2.3.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte

En la Figura 3.9 se representan los difractogramas obtenidos para los catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificadores del soporte: magnesio, lantano y titanio. Las señales características de los picos de estas muestras corresponden principalmente a las fases de óxidos NiO , La_2O_3 , TiO_2 anatasa, las espinelas NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , y los óxidos mixtos La_2NiO_4 , NiTiO_3 .

El difractograma del catalizador Ni/AlLa con picos anchos y asimétricos indica que se trata de un material más amorfo que el resto de los catalizadores modificados. No se puede asegurar la presencia de otras fases que no sean NiO y NiAl_2O_4 , tanto la fase del

óxido mixto La_2NiO_4 como la del óxido La_2O_3 no se puede garantizar su presencia debido a los picos tan anchos obtenidos. En los trabajos realizados por Ramos y cols., (2007) y Bona y cols., (2008) también queda constatado este hecho, las fases donde interviene el lantano no son detectadas por esta técnica.

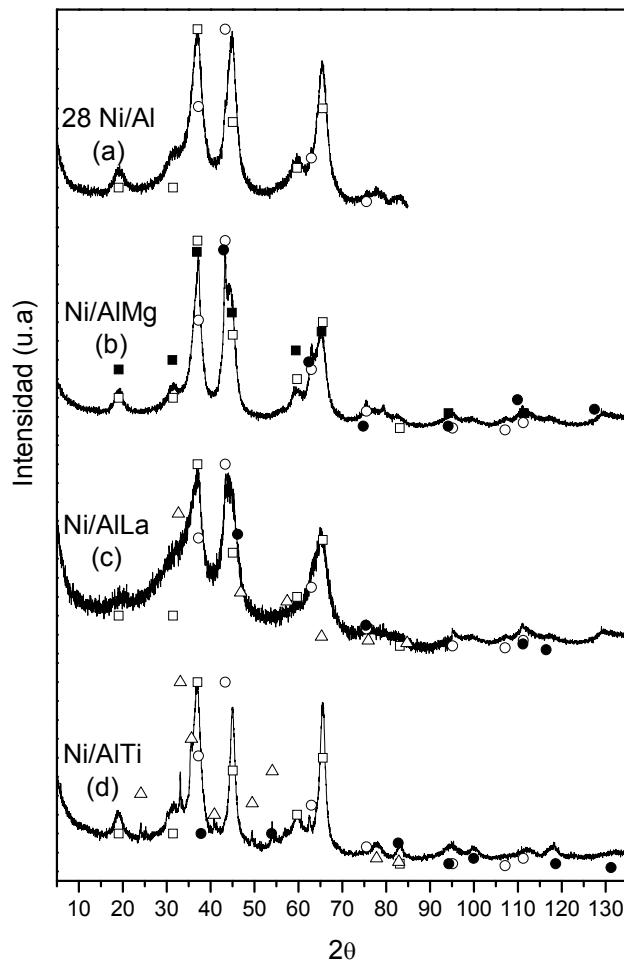


Figura 3.9 Difractogramas obtenidos para los catalizadores calcinados Ni/Al coprecipitados con distintos modificadores. Patrones presentes en todas las muestras: (○) NiO , (□) NiAl_2O_4 . Otros patrones: b) (■) MgAl_2O_4 , (●) MgO c) (Δ) La_2NiO_4 , (●) La_2O_3 , d) (Δ) NiTiO_3 , (●) TiO_2 anatasa

Al añadir magnesio al catalizador 28Ni/Al coprecipitado se observa un pequeño incremento en la cristalinidad y además de la fase de espinela NiAl_2O_4 también se detecta una señal débil de la espinela MgAl_2O_4 . A pesar de que los valores de 2θ son muy similares para ambas espinelas hay un pico característico de baja intensidad a 95° para la espinela MgAl_2O_4 que no posee la espinela NiAl_2O_4 . También la fase de la espinela de níquel se ve afectada por la incorporación del magnesio, ya que se observa un aumento de la intensidad de estos picos, este hecho queda reflejado al comparar las intensidades de los picos para el

ángulo 31° del catalizador Ni/AlMg con respecto al catalizador de referencia (28Ni/Al calcinado a 750 °C). Al comparar ambos catalizadores se observa que los picos de las fases de los óxidos tienen mayor intensidad, lo que puede indicar mayor cantidad de cristales de estas fases. La presencia de la fase NiO se encuentra de acuerdo con lo publicado por Cavani y cols. (1991) y Puxley y cols. (1983), ya que la relación M(II)/M(III) para el catalizador modificado con magnesio es de 0,75 y su calcinación a 750 °C produce una gran cantidad de la fase de NiO, debido al exceso de iones divalentes fuera de la estructura de la espinela, manteniendo ambas fases de espinela constante.

El catalizador modificado con titanio muestra mayor cristalinidad que el catalizador denominado referencia (28Ni/Al calcinado a 750 °C), esto mismo observaron Zhang y cols., (2008) cuyos difractogramas exhibían características de materiales laminares como picos estrechos, simétricos y con señales intensas para valores bajos de 2θ , así como señales débiles y poco intensas a altos valores de 2θ , lo cual lo relacionaban con el hecho de que el material es laminado. Las señales a los ángulos de 31, 45 y 65 ° de la espinela NiAl_2O_4 al ser más estrechas y mejor definidas se perciben claramente mientras que en otros catalizadores solo se intuyen. De la misma manera se observa que la fase de NiO a 44° no se encuentra como tal y aparece una nueva fase de un óxido mixto NiTiO_3 sus picos característicos se muestran a unos ángulos de 24°, 32°, 41°, 49° y 54° al igual que en el trabajo realizado por Lázaro y cols., 2008. En ese mismo trabajo se muestra que en la caracterización de las especies de níquel por XRD de catalizadores Ni-Ti preparados mediante fusión, hay una parte del níquel que forma la fase NiTiO_3 , cuya estructura es como la de la perovskita, y otra parte que se encuentra en la forma de NiO.

3.2.3.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa

En la Figura 3.10 se representan los difractogramas obtenidos para los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con distintos promotores de la fase activa. Las señales características de los picos de estas muestras corresponden principalmente a las fases de óxidos NiO, MgO, CeO_2 , Ce_2O_3 , PtO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 las espinelas NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , y el óxido mixto CeAlO_3 .

Los difractogramas para los catalizadores NiCo/AlMg y NiCu/AlMg, son muy similares al obtenido para el catalizador Ni/AlMg. No se puede asegurar la presencia de otras fases distintas a NiO, MgO, NiAl_2O_4 y MgAl_2O_4 para estos dos catalizadores, en el

caso del promotor de Co hay una señal de baja intensidad a un ángulo de 56° que corresponde con la espinela CoAl_2O_4 la cual solo aparece para este catalizador. La fase Co_3O_4 aparece a las mismas intensidades que la fase CoAl_2O_4 además de a una intensidad de 19° y 45° que coincide con las fases de espinela de níquel y magnesio. El pico que corresponde a un ángulo de 45° es menos intenso para los catalizadores NiCo y NiCu, lo que indica una disminución en la proporción de las fases de espinela. Para estos catalizadores al igual que para el catalizador Ni/AlMg se observa un ligero incremento en la señal de la fase de NiO correspondiente a un ángulo de 63°. Guil-López y cols., (2011) prepararon catalizadores NiAlMg, CoAlMg y CuAlMg por coprecipitación con urea y en los análisis de XRD encontraron que se formó la fase Co-espinela (Co_3O_4) al igual que la fase CuAl-espinela (CuAl_2O_4), además en la muestra CuAlMg observaron la presencia de trazas de la fase tenorita-CuO junto con la principal CuAl-espinela.

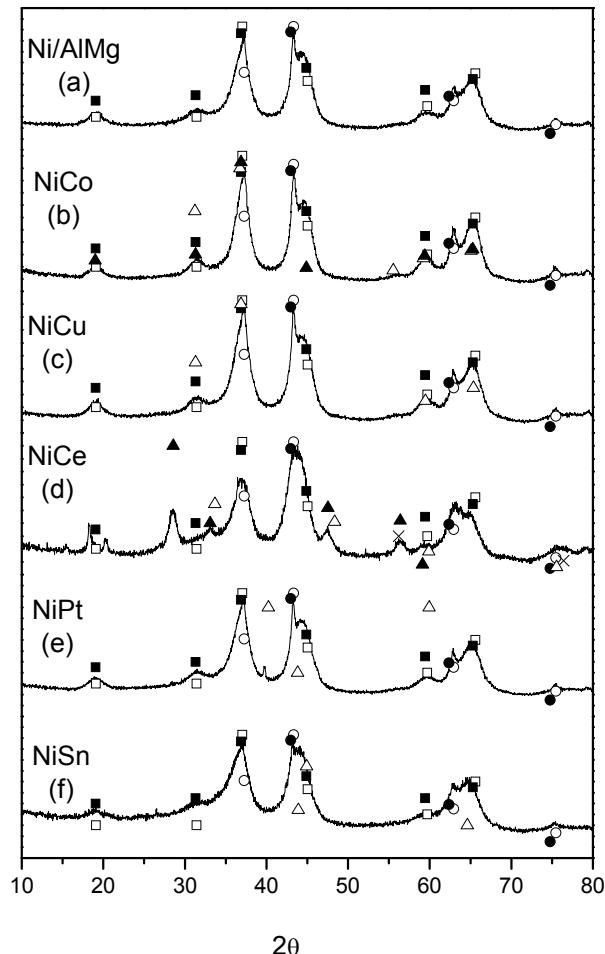


Figura 3.10 Difractogramas obtenidos para los catalizadores calcinados Ni/AlMg coprecipitados con promotores de la fase activa. Patrones presentes en todas las muestras: (○) NiO , (□) NiAl_2O_4 , (■) MgAl_2O_4 , (●) MgO . Otros patrones: b) (Δ) CoAl_2O_4 , (▲) Co_3O_4 c) (Δ) CuAl_2O_4 d) (Δ) CeAlO_3 , (▲) CeO_2 y (x) Ce_2O_3 e) (Δ) PtO_2 , f) (Δ) SnO_2

El catalizador NiCe/AlMg es más amorfo con picos anchos y asimétricos, muestra una disminución en las fases de espinela presentes con respecto al catalizador tomado como referencia (Ni/AlMg). Las espinelas de níquel y de magnesio se hayan en la muestra pero se observa la desaparición de las señales de estas fases para ángulos de difracción pequeños (19° y 32°). Además se observa un aumento en las fases de los distintos óxidos, surgen varios picos característicos a distintos ángulos de difracción: 29, 33, 47, 57 y 60° que corresponden a la fase CeO₂. Además, al comparar con el patrón de NiO se observa un descenso en la cristalinidad, especialmente en los ángulos de difracción de 43° y 63° con respecto al catalizador de referencia. Por último cabe destacar la aparición de la fase CeAlO₃, una estructura del tipo de la perovskita, en los ángulos de difracción 34° y 47°. En los trabajos publicados por Daza y cols., (2008 y 2011) observaron, en catalizadores Ni-Mg-Al-Ce preparados por coprecipitación a pH constante calcinados a 500 °C, la formación de una estructura de tipo periclasa oxidada (NiO-MgO), y de la fase CeO₂ con una estructura de fluorita. No vieron fases de Al₂O₃ debido a la sustitución isomórfica del Al³⁺ por el Mg²⁺ que se produce después de la calcinación sin embargo, en esta Tesis se ha observado una fase de CeAlO₃ debido seguramente a que esa sustitución isomórfica no se completó. Daza y cols., (2008 y 2011) no detectaron la presencia de las espinelas de Ni y Mg pero no las descartan porque los planos de la fase CeO₂ y de las espinelas se hallan muy próximos.

Los catalizadores NiPt/AlMg y NiSn/AlMg muestran difractogramas muy similares al catalizador de referencia (Ni/AlMg). Lo más reseñable es haber hallado en el catalizador NiPt la fase característica del PtO₂, lo que indica que el platino se incorporó adecuadamente sobre el catalizador de referencia. También cabe destacar, que el catalizador NiSn muestra una menor cristalinidad que el NiPt ya que el pico de la fase NiO, que aparece en un ángulo de 43°, no es tan estrecho ni tan intenso como en el catalizador de NiPt. En el catalizador NiSn no se puede asegurar la presencia de ninguna fase típica del estaño, aunque a 43 y 64° se podría identificar la presencia de SnO₂ pero debido a la señal tan amplia no se puede confirmar.

3.2.3.4 Catalizadores impregnados

En la Figura 3.11 se representan los difractogramas obtenidos para los catalizadores impregnados. Las fases cristalinas identificadas en las muestras corresponden

principalmente a las fases de óxidos NiO, γ -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, La(OH)₃, TiO₂ anatasa, TiO₂ rutilo, PtO₂ y los óxidos mixtos La₂NiO₄ y NiTiO₃.

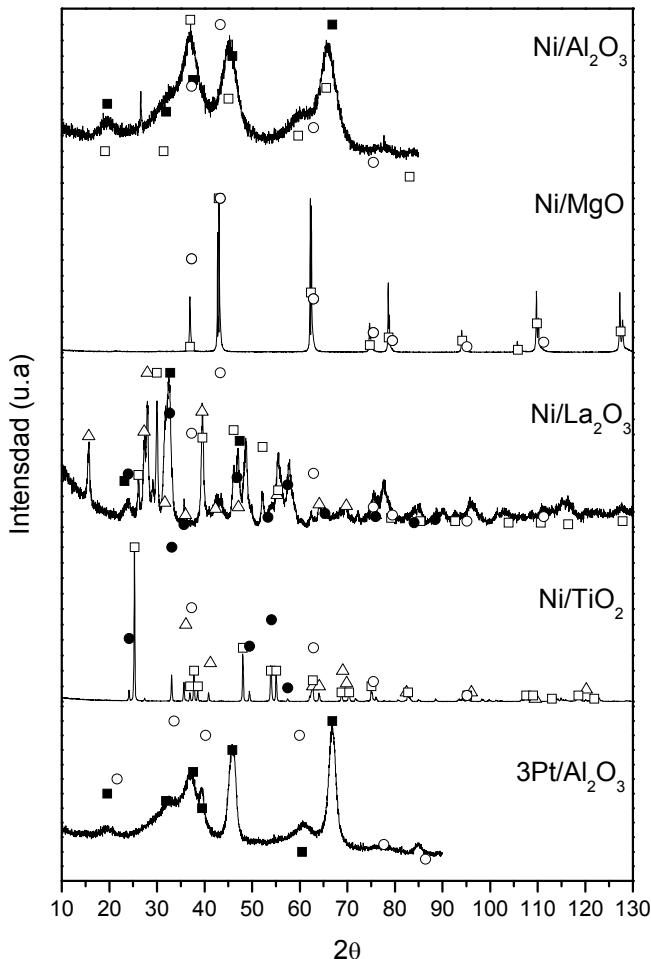


Figura 3.11 Difractogramas obtenidos para los catalizadores impregnados una vez calcinados. Patrones empleados: a) (○) NiO, (■) γ -Al₂O₃, (□) NiAl₂O₄ b) (○) NiO, (□) MgO c) (○) NiO, (○) La₂O₃, (△) La(OH)₃, (●) La₂NiO₄, (■) La(NiO₃) d) (○) NiO, (□) TiO₂ anatasa, (△) TiO₂ rutilo, (●) NiTiO₃, e) (○) PtO₂, (■) γ -Al₂O₃.

Los difractogramas de los catalizadores impregnados muestran tres tipos de tendencias en cuanto a su cristalinidad, lo cual es dependiente del tipo de soporte utilizado. El soporte menos cristalino es γ -Al₂O₃ donde se observan picos anchos y poco simétricos, si bien es algo más cristalino cuando la fase activa es el platino en lugar del níquel. El siguiente grupo es el La₂O₃ no llega a ser totalmente amorfo distinguiéndose picos estrechos e intensos. Por último, se encuentran los soportes más cristalinos, el MgO y el TiO₂. Este hecho está relacionado con la superficie específica de los materiales y concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo, cuanto más cristalino es un material menor superficie específica posee. El orden de cristalinidad de las muestras corresponde con la

secuencia: Ni/ γ -Al₂O₃ < Pt/ γ -Al₂O₃ < Ni/La₂O₃ < Ni/MgO \leq Ni/TiO₂, lo cual se encuentra en concordancia con los valores de superficie específica analizados 120 m²/g > 9 m²/g > 8 m²/g > 5 m²/g.

En los catalizadores cuyo soporte es la γ -Al₂O₃ las fases que se observan son los correspondientes con la γ -Al₂O₃ y los óxidos de los metales presentes (NiO y PtO₂). El patrón de NiAl₂O₄ también se ha incluido en el difractograma del catalizador Ni/Al₂O₃, puesto que es posible su formación a la temperatura de calcinación de 750 °C utilizada a consecuencia de la interacción del NiO con el soporte. Debido a que los ángulos de difracción de las fases de γ -Al₂O₃ y NiAl₂O₄ son muy similares no se puede asegurar la presencia de esta fase por XRD.

El catalizador Ni/La₂O₃ presenta además de las fases NiO y La₂O₃, dos fases más que corresponden con La(OH)₃, La₂NiO₄ y LaNiO₃. La presencia de la fase cristalina La(OH)₃, cuya porosidad es muy pequeña, es debida al método de preparación en el laboratorio del soporte La₂O₃. Una vez precipitados los iones La³⁺ se obtiene un material de pequeño tamaño de partícula el cual es sometido a un proceso de calcinación hasta la temperatura final de 500 °C, experimentando una descomposición térmica que transcurre principalmente en dos etapas. En la primera etapa el La(OH)₃ se deshidrata dando lugar a la especie intermedia oxi-hidróxido de lantano (LaOOH) a una temperatura de entre 200-300 °C. Posteriormente a 300 °C se empieza a formar el La₂O₃. La exposición de este óxido con el vapor de agua a temperaturas inferiores a 200 °C provoca la rehidratación hacia la forma del trihidróxido en lugar de producirse únicamente grupos hidroxilo en la superficie del sólido (Rosynek y Magnuson 1977).

Otros autores como Requies y cols., (2005) prepararon este tipo de catalizadores y observaron la presencia de la fase LaNiO₃ cuya intensidad crecía al aumentar el contenido de níquel en el catalizador, lo que producía un descenso en la intensidad de los picos de la fase La₂NiO₄. Este último hecho queda corroborado en el artículo de Kao y Jeng, (1999), en el cual prepararon y caracterizaron óxidos de níquel y lantano combinando la coprecipitación y la fusión de las sales metálicas, comprobando por XRD que dependía de la temperatura de calcinación del material para producirse la transformación de la fase LaNiO₃ a la fase más estable térmicamente La₂NiO₄, lo cual tiene lugar a temperaturas por encima de 800 °C.

En el catalizador Ni/MgO se observa la presencia de las fases NiO y MgO. Para ángulos de difracción mayores de 75° se percibe un ligero desplazamiento de los picos del catalizador con respecto al patrón de NiO, lo que indica que no existe fase NiO libre en la superficie del soporte, sino que el NiO se incorpora dentro de la red cristalina del soporte formando una fase nueva de NiO-MgO. Este hecho queda confirmado en el trabajo realizado por Wang y cols., (2009) en el cual prepararon catalizadores Ni/MgO con distintas cargas metálicas y los calcinaron a diferentes temperaturas observando que a partir de 650 °C no presentaban la fase NiO en estado libre, sino que se hallaba incorporada en la red del soporte.

Para el catalizador Ni/TiO₂ además de las fases esperadas como NiO, TiO₂ (tanto en la estructura cristalina de anatasa como en la de rutilo), aparece una fase de estructura ilmenita, el NiTiO₃. La interacción del NiO con el soporte para formar NiTiO₃ durante la calcinación a elevadas temperaturas favorece la sinterización, disminuyendo la reactividad. La temperatura de calcinación para el catalizador mostrado en la Figura 3.11 fue de 750 °C, por lo que era previsible que apareciera la fase del rutilo, aunque se observa que esos picos son minoritarios con respecto a la fase de anatasa. Este mismo hecho ha sido observado por otros autores como Yao y Zhang (2008), calculando el porcentaje de la fase de rutilo que se forma al incrementar la temperatura de calcinación obteniendo un valor del 1,1% al emplear una temperatura de calcinación de 700 °C, valor no muy elevado si se compara con el 12,2% al calcinar el material a 900 °C.

3.2.4 Reducción a temperatura programada

Estos análisis suministran información sobre la capacidad de reducción de los precursores calcinados. Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un flujo de gas al 10% H₂/Ar y 50 cm³ N/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El consumo de H₂ fue medido con un detector de conductividad térmica (TCD). Los análisis se realizaron en el Instituto de Carboquímica (ICB) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

3.2.4.1 Catalizadores Ni/Al coprecipitados

En la Figura 3.12 se representan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores Ni/Al coprecipitados con distintas relaciones atómicas Ni/(Ni+Al) calcinados a dos temperaturas distintas (a) 500 °C y (b) 750 °C.

En la mayoría de las muestras se observan dos picos en estos perfiles de TPR. En el intervalo aproximado de temperaturas entre 200 y 400 °C aparecen los picos que indican la presencia de la fase NiO de interacción débil con el soporte, y por lo tanto más fáciles de reducir. Los picos máximos, que corresponden con el mayor consumo de hidrógeno, aparecen en un intervalo de temperaturas entre 600-800 °C que indican la presencia de la fase NiAl₂O₄ más difícil de reducir que la fase NiO debido a su fuerte interacción con el soporte.

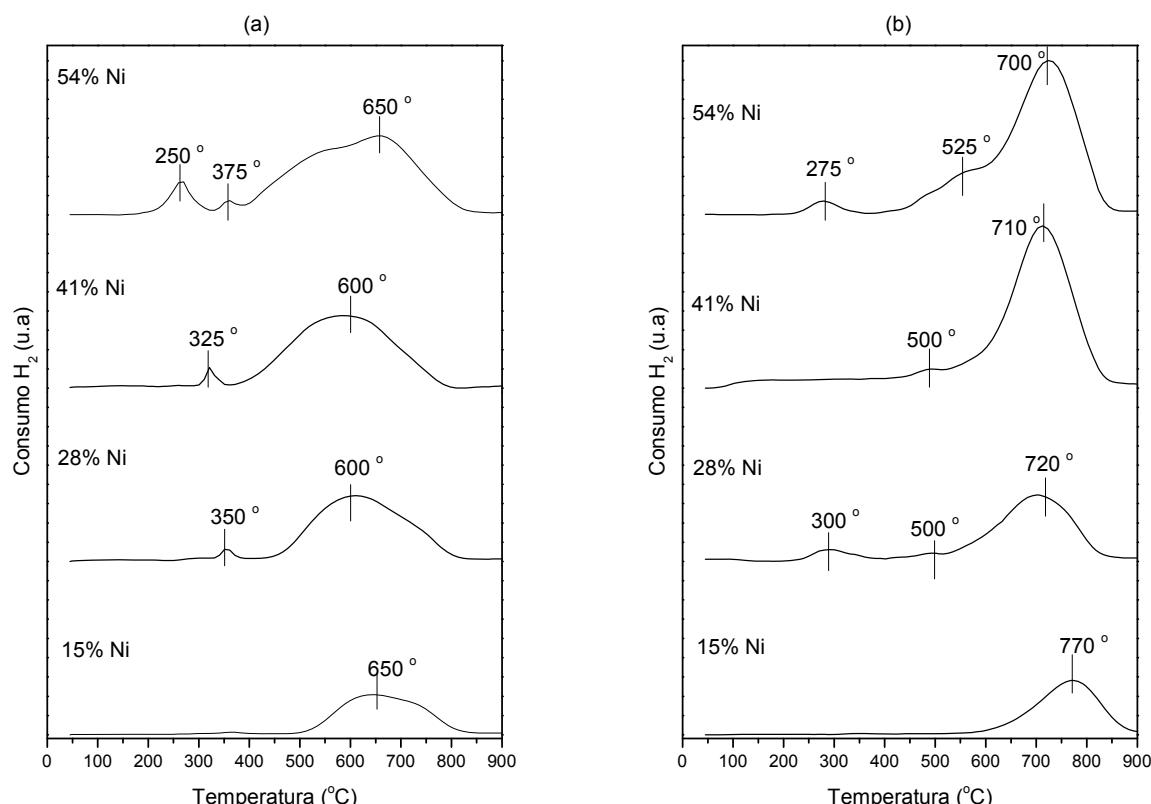


Figura 3.12 Perfiles de TPR para los catalizadores calcinados Ni/Al coprecipitados con distintas relaciones atómicas Ni/(Ni+Al) calcinados a dos temperaturas (a) 500 °C y (b) 750 °C

Al comparar las distintas relaciones atómicas de 15, 28, 41 y 54% Ni para la temperatura de calcinación de 750 °C, se observa que el máximo del pico de reducción de mayor intensidad presenta valores de 770, 720, 710 y 700 °C respectivamente. Esto indica

que al incrementar el % atómico relativo de níquel se produce un desplazamiento en la reducción de los catalizadores hacia temperaturas más bajas, por lo que a priori apunta a que son más fáciles de reducir. Además, no se observa pico a baja temperatura para todos los contenidos de níquel. Para el catalizador 54Ni/Al hay un pico a 275 °C y a 525 °C aparece un hombro que corresponde con el NiO que interacciona débilmente con el soporte. En cuanto a los catalizadores calcinados a 500 °C, se observa que el pico de mayor intensidad está peor definido y es considerablemente más ancho, cuyo máximo aparece a temperaturas inferiores. Excepto para el catalizador 15Ni/Al todos los demás presentan un pico a baja temperatura, llegando a observarse hasta dos señales en el caso del catalizador 54Ni/Al.

Al comparar los resultados obtenidos para un mismo contenido en níquel y calcinado a distintas temperaturas, se observa que un aumento en la temperatura de calcinación provoca un aumento en la formación de la fase NiAl_2O_4 , lo que dificulta la reducción del catalizador, y por lo tanto, se requiere una mayor temperatura de reducción lo cual se refleja en las gráficas al experimentar los picos un desplazamiento hacia la derecha. Así, por ejemplo, para el catalizador del 15Ni/Al calcinado a 750 °C, el máximo consumo de hidrógeno se alcanza a aproximadamente a 770 °C, y el catalizador se ha reducido completamente a 900 °C. Sin embargo, para el mismo catalizador calcinado a 500 °C, el mayor consumo de hidrógeno tiene lugar aproximadamente a 650 °C y a 800 °C se ha completado la reducción del catalizador. Lo que indica que a temperaturas de calcinación más bajas el catalizador es más fácil de reducir, ya que se forma menor cantidad de espinela NiAl_2O_4 .

Peña y cols., (1996) analizaron como influía la temperatura de calcinación sobre la fase de la espinela NiAl_2O_4 , observando la aparición de una fase de NiO que no se encuentra totalmente integrada en la espinela con la cual interacciona. Cesteros y cols., (2000) estudiaron el efecto del modo de preparación de las espinelas y la temperatura de calcinación con el fin de observar cómo afectaba a su reducibilidad, comprobando que al aumentar la temperatura de calcinación había una temperatura inicial de reducción más alta debido a que el tamaño de los cristales de la espinela eran mayores, corroborado por el análisis de la superficie específica y XRD, lo que hace que el proceso de reducción sea más difícil.

3.2.4.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte

En la Figura 3.13 se representan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificadores del soporte: magnesio, lantano y titanio, una vez calcinados, así como el catalizador de referencia en este caso denominado como 28Ni/Al calcinado a 750 °C.

El catalizador 28Ni/Al (calcinado a 750 °C) muestra el pico de reducción de mayor intensidad aproximadamente a 720 °C, lo que indica la presencia de la fase espinela NiAl_2O_4 , mucho más difícil de reducir debido a su fuerte interacción con el soporte, así como un pequeño hombro a una temperatura inferior (450-500 °C) que corresponde con el NiO que interactúa débilmente con el soporte. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 350 °C se produce la reducción del níquel identificado como NiO libre, cuya interacción con el soporte es mucho menor que el NiO que se reduce en torno a 500 °C.

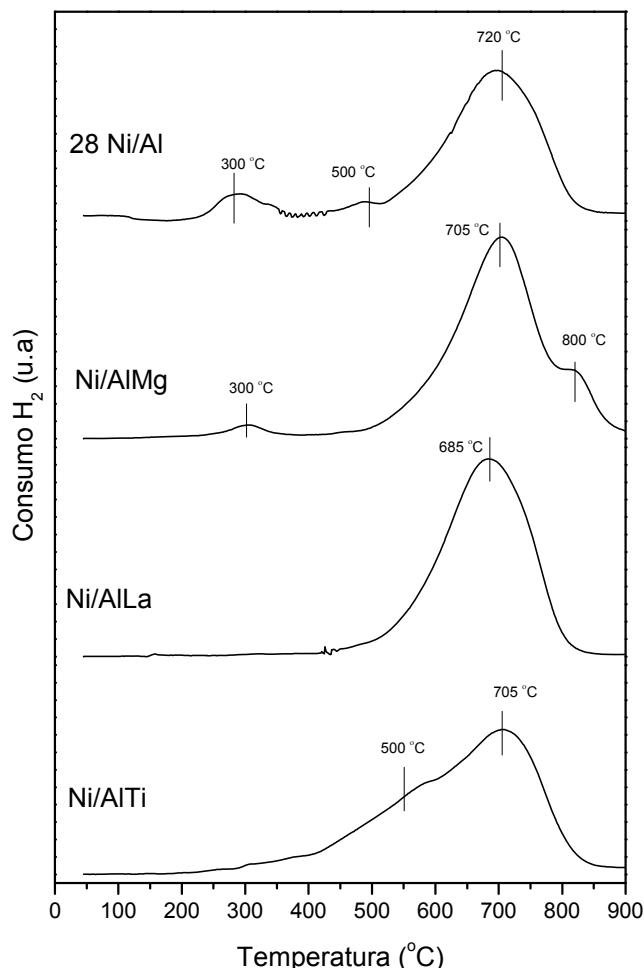


Figura 3.13 Perfiles de TPR para los catalizadores calcinados Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti

El catalizador modificado con magnesio (Ni/AlMg) muestra el máximo consumo de hidrógeno aproximadamente a 705 °C, donde se reduce la fase de la espinela de níquel pero se observa la aparición de un hombro a mayor temperatura, aproximadamente a 800 °C, indicando probablemente la formación de la espinela de magnesio ($MgAl_2O_4$). Este hombro a 800 °C podría deberse a partículas de $NiAl_2O_4$ que están interaccionando con el $MgAl_2O_4$, lo que incrementa la temperatura de reducción respecto al pico a 705 °C. La espinela de níquel pura se reduce a una temperatura de 1200 °C, por lo tanto el descenso en la temperatura del máximo es debido a la presencia de otras fases de níquel y de magnesio con las que se encuentra interaccionando. A diferencia de otros autores (Medrano y cols., 2009 y Requies y cols., 2006) aparece un pico bastante pequeño sobre los 300 °C que, como en el caso del catalizador de referencia corresponde a la reducción del NiO libre.

El catalizador modificado con lantano (Ni/AlLa) presenta un único pico en su perfil de reducción con el máximo a una temperatura aproximada de 685 °C indicando la existencia de un único tipo de especie reducida en el sólido, lo que significa que el Ni se encuentra altamente disperso en la fase de la espinela de níquel, sin formarse nuevas especies de níquel por la adición de lantano. En el perfil de TPR no se detecta la especie NiO libre debido seguramente a la adición del lantano al catalizador. Además, la presencia de la fase La_2O_3 , detectada por XRD, puede bloquear algunos de los sitios responsables de la reducción del NiO. Una cantidad apropiada de lantano hace mejorar la dispersión y la reducibilidad del níquel del catalizador (Zhang y cols., 2010).

La reducibilidad del catalizador modificado con titanio (Ni/AlTi) muestra el máximo del pico de reducción de mayor intensidad aproximadamente a 705 °C, que indica la presencia de la fase espinela $NiAl_2O_4$, mucho más difícil de reducir debido a su fuerte interacción con el soporte, así como un pequeño hombro a una temperatura entre 400 y 500 °C que corresponde con la especie de NiO que interactúa débilmente con el soporte. No se ha detectado la presencia de la especie NiO libre, que tanto en el catalizador 28Ni/Al como en el Ni/AlMg aparecía a una temperatura de entre 250 y 350 °C, lo que indica que la adición de titanio hace que la reducibilidad se desplace hacia temperaturas más altas, posiblemente debido a la presencia de la especie $NiTiO_3$, que se detectó en el análisis de XRD. En el trabajo realizado por Lázaro y cols., (2008) se han encontrado resultados similares, en dicho trabajo emplean catalizadores Ni/Ti preparados por fusión a diferentes temperaturas de calcinación, observando que el aumento de la temperatura de calcinación

conlleva la aparición de otro pico a mayores temperaturas lo cual se asocia con la presencia de la especie NiTiO_3 más difícil de reducir.

3.2.4.3 Catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con promotor de la fase activa

En la Figura 3.14 se representan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con distintos promotores de la fase activa una vez calcinados, así como el catalizador de referencia en este caso, el denominado como Ni/AlMg.

Al comparar los perfiles de TPR del catalizador de referencia (Ni/AlMg) y del catalizador NiCo/AlMg se observa que las temperaturas de los dos picos principales (300 y 705 °C) y del hombro que aparece a continuación del pico de mayor consumo de hidrógeno (800 °C) presentan un desplazamiento hacia temperaturas mayores.

En el perfil de TPR del catalizador NiCu/AlMg, sin embargo sí se encuentran grandes diferencias con respecto al catalizador de referencia. El análisis de TPR muestra dos picos principales, el primero a una temperatura de 320 °C, más desplazado y con mayor consumo de hidrógeno que en el caso de los catalizadores Ni/AlMg y NiCo/AlMg, lo que indica que parte de ese pico puede corresponder a la fase NiO libre, con muy poca interacción con el soporte, y parte puede corresponder con la reducción del óxido de cobre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$), lo que sugiere que este catalizador contiene cierta cantidad de CuO pero que no fueron detectadas por XRD debido a la baja concentración o por su baja cristalinidad. El máximo del pico de mayor intensidad aparece a 730 °C y corresponde con la reducción de las fases de espinela de níquel ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$), en esta señal aparece un hombro que puede deberse a las partículas de NiAl_2O_4 que interaccionan con el MgAl_2O_4 , esta señal se encuentra notablemente desplazada hacia temperaturas mayores de reducción con respecto al catalizador de referencia, por lo que se podría concluir que el cobre afecta en la reducibilidad del catalizador y puede bloquear algunos de los sitios donde se encuentran las partículas de NiO , principales responsables de la reducción del sólido (Monzón y cols. 2006, Echegoyen y cols. 2007, Moliner y cols., 2008, Ashok y cols. 2008). Este comportamiento es muy diferente al observado en el trabajo de Bimbela y cols., (2012), donde no se observó la presencia de la fase espinela y el catalizador fue preparado mediante la técnica de coprecipitación a pH constante.

En el perfil de TPR del catalizador NiCe/AlMg se observan tres picos. El pico de mayor intensidad presenta una temperatura máxima de reducción a 675 °C, que correspondería a la reducción de la espinela de níquel, un primer pico a 470 °C que corresponde con la reducción del oxígeno superficial del CeO₂ de débil interacción con el soporte, y el último pico que se encuentra a elevadas temperaturas, 970 °C, que corresponde con la reducción total de la red cristalina del CeO₂ a Ce₂O₃, la cual presenta una fuerte interacción con las dos especies de espinelas presentes en el soporte (NiAl₂O₄ y MgAl₂O₄). La presencia de las señales de 470 y 970 °C es atribuida a la reducción del par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, que tiene lugar en dos etapas. En la primera de ellas tiene lugar la reducción del oxígeno superficial de la especie CeO₂, y en la segunda, la reducción del oxígeno correspondiente a especies de CeO₂ que se encuentran integradas en la red cristalina (Daza y cols., 2008 y 2011).

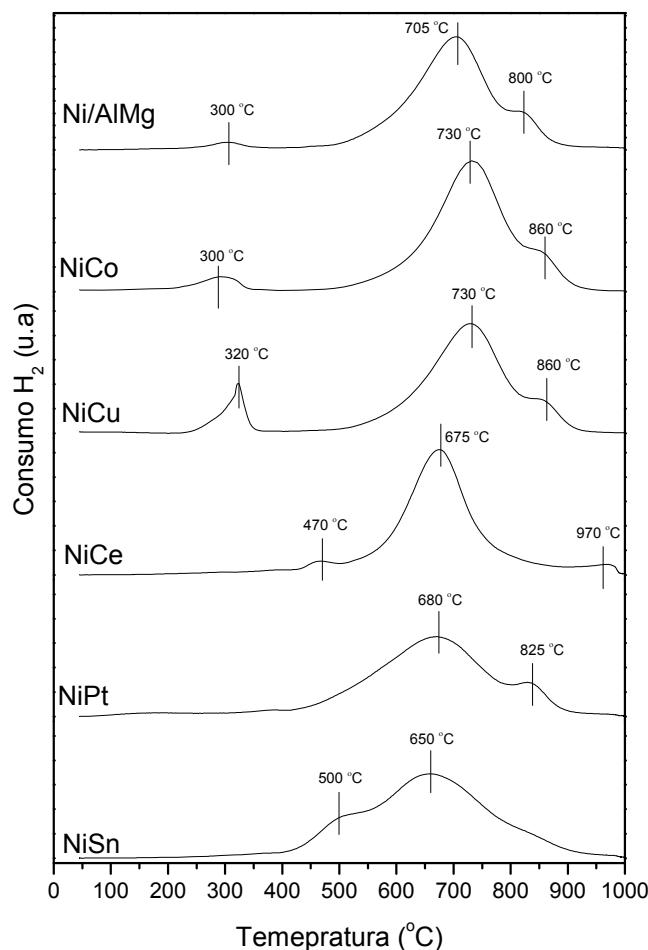


Figura 3.14 Perfiles de TPR para los catalizadores calcinados Ni/AlMg coprecipitados con promotores de la fase activa

Para el catalizador NiPt/AlMg se obtuvo un pico y un hombro en el análisis de TPR, el máximo de temperatura de reducción del pico corresponde a una temperatura de 680 °C, muy parecida al catalizador NiCe/AlMg. Esta señal corresponde a la reducción de la espinela de níquel, este desplazamiento en la reducción del catalizador hacia temperaturas más bajas con respecto al Ni/AlMg indica que al dopar el catalizador con platino éste es más fácil de reducir, debido a que el óxido de platino bloquea sitios normalmente ocupados por el níquel. Se observa también un hombro a la temperatura de 825 °C, indicando la presencia de la espinela de magnesio ($MgAl_2O_4$). Hu (2009) comprobó que la reducción de las especies de níquel solo es posible mediante roturas del enlace Ni-O-Ni, mientras que no es posible para especies Ni-O-Mg, ya que el NiO se encuentra aislado por el MgO impidiéndole formar enlaces Ni-Ni durante la eliminación de un átomo de O por hidrógeno, lo cual explica los resultados obtenidos en este trabajo. Estos resultados se encuentran en concordancia con los observados en el trabajo realizado por Li y cols., (2009) donde también hallaron la presencia de dos picos de reducción que atribuyen a la reducción del níquel externo débilmente unido al soporte para el pico de menor temperatura, mientras que el pico a mayores temperaturas se le atribuyó a la interacción de las especies de níquel con las de magnesio, lo que indica una incorporación completa del NiO en el entramado del MgO sin dejar NiO libre.

El catalizador NiSn/AlMg presenta un pico de mayor intensidad con el máximo a una temperatura de 650 °C y un hombro a una temperatura aproximada de 500 °C, que se atribuye a la reducción de las distintas especies de níquel, las cuales poseen diferentes niveles de interacción con el soporte. En este caso la adición del estaño al catalizador muestra un comportamiento diferente que el caso del catalizador que fue dopado con platino, ya que con el estaño se observa que el hombro aparece antes del máximo, lo que indica que se produce la reducción del NiO que interacciona débilmente con el soporte (este hombro no se observa en el análisis realizado al catalizador NiPt/AlMg), mientras que el máximo en la reducción se atribuye a la fase de espinela de níquel. No se detecta reducción de especies de níquel embebidas dentro de la estructura de la espinela de magnesio (Penkova y cols., 2011).

3.2.4.4 Catalizadores impregnados

En la Figura 3.15 se representan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores impregnados una vez calcinados.

El catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ exhibe un gran pico de reducción con el máximo a una temperatura de aproximadamente 800 °C, que se atribuye a la reducción de especies de NiO interaccionando fuertemente con el soporte, la alúmina, y por tanto, a la formación de la fase espinela NiAl₂O₄. También se observa un pequeño pico de reducción a una temperatura de 250 °C que implica que durante el proceso de reducción queda una pequeña cantidad de NiO libre que interactúa muy débilmente con la alúmina y se traduce en una fácil reducción del mismo. Estos resultados son muy similares a los obtenidos por otros autores como Iriondo y cols., (2008).

El catalizador Ni/MgO no llega a mostrar una señal clara de consumo de hidrógeno. Apenas se logra discernir dos picos, uno con el máximo a una temperatura de 425 °C que corresponde a la reducción de la especie NiO de la capa más externa del soporte, MgO, y otro a temperaturas más altas en torno a 875 °C, que se atribuye a la reducción del NiO que se encuentra dentro de la matriz del soporte (Wang y cols., 2009).

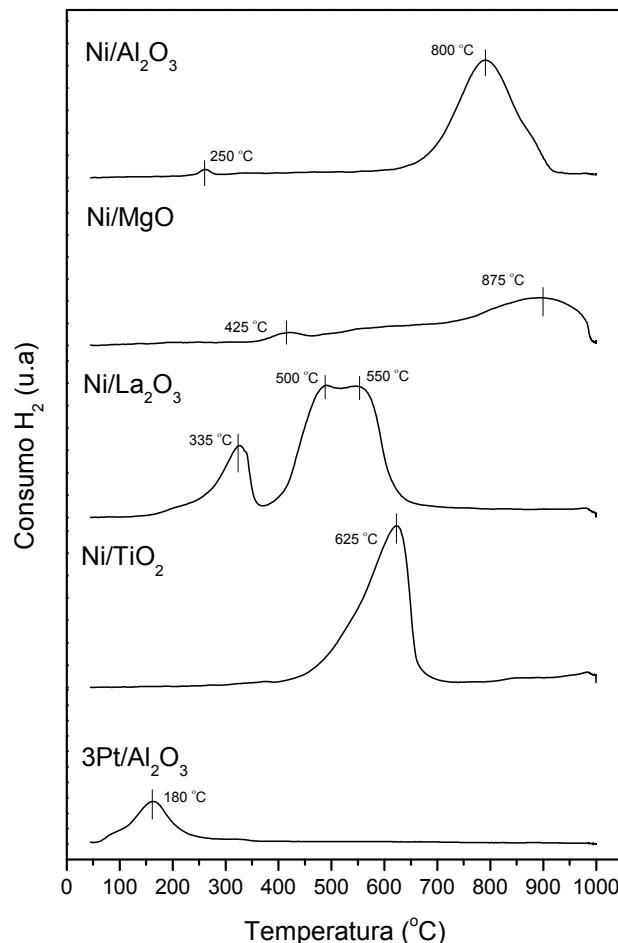


Figura 3.15 Perfiles de TPR de los catalizadores calcinados preparados por impregnación

En el catalizador Ni/La₂O₃ se diferencian dos picos, uno de los cuales es de gran anchura, debido a la reducción de sus especies. El primer pico presenta el máximo a una temperatura de 335 °C, que se atribuye a la reducción de las especies de NiO que interaccionan débilmente con el soporte. Después de esta señal aparece un pico muy ancho a una temperatura de reducción de aproximadamente 500 °C. Esta reducción está relacionada con el níquel (cuyo estado de oxidación es +2) que se halla en la especie La₂NiO₄, estructura detectada mediante el análisis XRD. En el trabajo realizado por Requies y cols., (2005) observaron que la reducción de este tipo de catalizadores se lleva a cabo en dos etapas debido a la estructura de LaNiO₃ (donde M presenta un estado de oxidación es 3+), en primer lugar los iones Ni³⁺ se estabilizan sobre la estructura de la perovskita reduciéndose a Ni²⁺, estos iones son reducidos y dispersados por la matriz del soporte en el segundo paso de su reducción. Esta reducción en dos pasos está circunscrita por la temperatura de calcinación a la que se someta al catalizador, cuanto mayor sea esta temperatura mayor es la cantidad de la fase La₂NiO₄ detectada por XRD y por tanto tendrá lugar otro tipo de reducción en su superficie.

En el catalizador Ni/TiO₂, calcinado a 750 °C, tan solo hay un pico de reducción con el máximo a una temperatura de 625 °C, que indica la reducción de la especie NiO la cual interacciona con la superficie de la titania débilmente. En el trabajo realizado por Chen y cols., (2008) obtienen resultados similares y comprobaron como al aumentar la temperatura de calcinación la interacción entre el NiO y el TiO₂ se hace más débil debido al descenso de su superficie específica y a la dificultad del níquel de dispersarse adecuadamente por el soporte y también debido a la transformación de la fase anatasa a rutilo.

En el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ se observa un máximo de reducción a la temperatura de 180 °C y un pequeño hombro alrededor de los 85 °C, este perfil está relacionado con la dispersión del óxido de platino, PtO₂, sobre la alúmina. Estos resultados son coincidentes con los obtenidos por otros autores como Ivanova y cols., (2010).

3.3 Materiales y reactivos para la síntesis de catalizadores

Los reactivos empleados en la preparación de los distintos catalizadores del presente trabajo y sus principales características se enumeran a continuación:

- Disolución de hidróxido de amonio (NH_4OH) para análisis (28-30% en volumen), suministrado por Merck.
- Agua desionizada ultrapura (agua mili-Q), suministrada por Carlo Erba.
- Nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Merck, con una pureza $\geq 95\%$.
- Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Merck, con una pureza $\geq 99\%$.
- Nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Fluka, con una pureza $\geq 99\%$.
- Nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Fluka, con una pureza $\geq 99\%$.
- Tetracloruro de titanio (TiCl_4), suministrado por Fluka, con una pureza $\geq 98\%$.
- Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Sigma-Aldrich, con una pureza $\geq 99\%$.
- Nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Sigma-Aldrich, con una pureza $\geq 99\%$.
- Nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Fluka, con una pureza $\geq 99\%$.
- Nitrato de tetraamino - platino (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$), suministrado por Aldrich, con una pureza $\geq 99\%$.
- Tetracloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Aldrich, con una pureza $\geq 99\%$.
- Alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), suministrada por la empresa Sasol Germany GmbH, con un diámetro de partícula $> 500 \mu\text{m}$.
- Óxido de magnesio (MgO), suministrado por Sigma-Aldrich, con un diámetro de partícula $\geq 600 \mu\text{m}$, con una pureza $\geq 98\%$.

- Óxido de titanio anatasa (TiO_2), suministrado por Sigma-Aldrich, con un diámetro de partícula $\geq 44 \mu\text{m}$, con una pureza $\geq 99\%$.
- Aire sintético, suministrado por Air Liquid con una pureza $\geq 99,995\%$, utilizado como agente oxidante durante la calcinación de los catalizadores.
- Pellets de hidróxido de sodio ($NaOH$), suministrado por Panreac con una pureza $\geq 98\%$, utilizado para preparar una disolución que actúa como reactivo de absorción y neutralización de los óxidos nitrosos que se generan durante la calcinación de los catalizadores. También se utiliza en la preparación del catalizador $NiCe/AlMg$ mediante la técnica de coprecipitación a pH constante.
- Ácido clorhídrico (HCl) suministrado por Merck con una concentración del 37% y ácido nítrico (HNO_3) suministrados por Carlo Erba con una concentración del 65%. Ambos reactivos empleados para la preparación de la mezcla denominada agua regia (HCl y HNO_3 en una relación 1:3 aproximadamente) empleada para preparar las muestras requeridas para llevar a cabo el análisis de ICP-OES, con el fin de caracterizar mediante esta técnica los catalizadores preparados.
- Carbonato sódico (Na_2CO_3), suministrado por Merck con una pureza $\geq 99\%$. Empleado en la preparación del catalizador $NiCe/AlMg$ mediante la técnica de coprecipitación a pH constante.

CAPÍTULO 4

Método experimental

4.1 Sistema experimental.....	101
4.1.1 Sistema de alimentación	102
4.1.2 Controladores de flujo másico.....	103
4.1.3 Reactor.....	103
4.1.4 Horno eléctrico	104
4.1.5 Caja caliente	104
4.1.6 Controladores de temperatura y presión	105
4.1.7 Separador líquido-gas	106
4.1.8 Cromatógrafo de gases	106
4.1.9 Sistema de adquisición de datos y software.....	107
4.2 Análisis de los productos líquidos obtenidos en el proceso	107
4.2.1 Identificación de compuestos en el producto líquido	108
4.2.2 Cuantificación de los compuestos en el producto líquido	109
4.3 Materiales y reactivos.....	111
4.3.1 Compuestos oxigenados estudiados.....	111
4.3.1.1 Etilenglicol	111
4.3.1.2 Glicerina.....	112
4.3.1.3 Glicerina subproducto en la obtención del biodiésel (bio-glicerina)	112
4.3.1.4 Otros compuestos	114
4.3.2 Reactivos gaseosos.....	114
4.3.3 Reactivos líquidos	115
4.4 Definiciones y cálculos	116
4.4.1 Relación masa de catalizador/caudal de orgánico alimentado (W/m) y velocidad espacial (WHSV (h ⁻¹))	116
4.4.2 Balance de masa	116
4.4.3 Composición fase gas, rendimiento fase gas y conversión de carbono a gas	116
4.4.4 Selectividad a hidrógeno y alcanos	118
4.4.5 Composición de la fase líquida, conversión del compuesto oxigenado alimentado, conversión de carbono a líquido y selectividades a los productos líquidos obtenidos en base al carbono contenido	119
4.5 Procedimiento experimental	121
4.6 Experimentos realizados	123
4.6.1 Reformado en fase acuosa de etilenglicol y estudio de las variables operacionales en el APR de glicerina.....	123
4.6.2 Catalizadores investigados en el reformado en fase acuosa de glicerina... 126	126
4.6.3 Reformado catalítico en fase acuosa de una corriente residual de glicerina procedente de la fabricación del biodiésel (bio-glicerina)..... 128	128
4.6.4 Propuesta del mecanismo de reacción en el reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina.....	129

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos de reformado en fase acuosa (APR), además de los equipos y métodos de análisis utilizados en la cuantificación de los productos gaseosos y líquidos de la reacción. También se incluyen los materiales y reactivos. Las definiciones y cálculos utilizados en el tratamiento de los datos experimentales obtenidos, así como el procedimiento experimental y la relación de los experimentos realizados completan los contenidos de este capítulo.

4.1 Sistema experimental

La Figura 4.1 muestra el esquema de la instalación experimental de la planta de APR donde se ha desarrollado el presente trabajo. Esta instalación se encuentra localizada en los laboratorios del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del I3A y del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

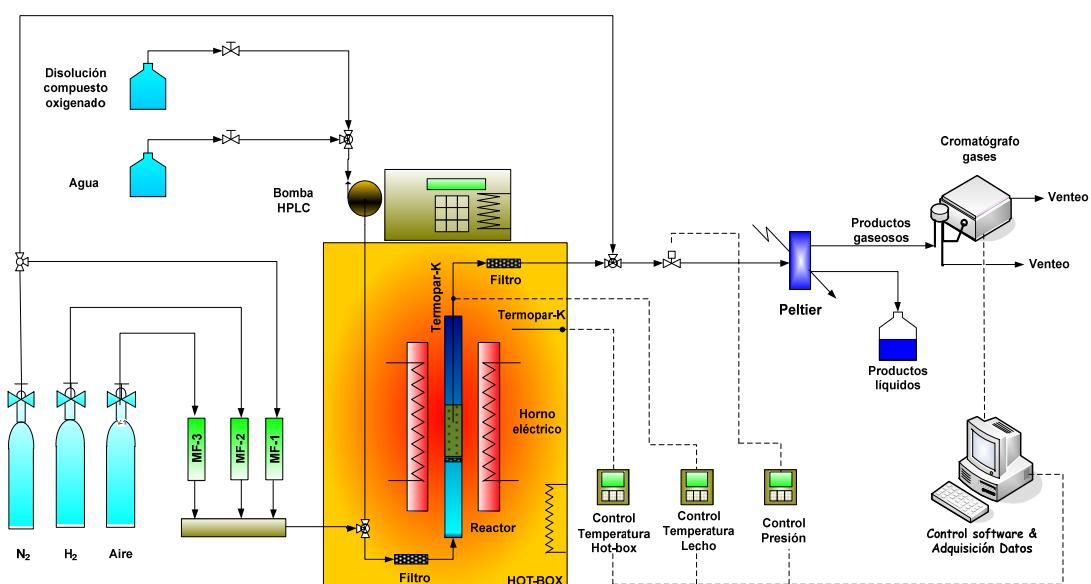


Figura 4.1 Esquema de la instalación experimental

El trabajo experimental se ha llevado a cabo en una instalación a microescala, MICROACTIVITY-Reference v6.0, desarrollada y fabricada por la empresa PID (Process Integral Development Eng&Tech S.L.), la cual opera a presión y en continuo.

Los equipos más destacados de la instalación experimental son los siguientes:

- Reactor tubular de acero inoxidable.

- Caja caliente.
- Controladores de presión y temperatura suministrados por TOHO, modelo TTM-005.
- Tres controladores de flujo másico HI-TECH Bronkhorst, modelo EL-FLOW.
- Horno eléctrico, situado dentro de la caja caliente.
- Separador líquido-gas basado en el efecto termoeléctrico Peltier.
- Sistema de alimentación de la disolución acuosa de los compuestos a reformar mediante una bomba HPLC Gilson, modelo 307 5SC.
- Cromatógrafo de gases (Micro GC) de la marca Agilent, modelo 3000A.
- Sistema de adquisición de datos controlado a través de un PC.

La Figura 4.2 muestra una fotografía de la instalación experimental en su conjunto. A continuación se describen en detalle los elementos de la instalación.



Figura 4.2 Fotografía de la instalación experimental

4.1.1 Sistema de alimentación

Las distintas disoluciones orgánicas empleadas en este trabajo fueron alimentadas al reactor por medio de una bomba HPLC. La bomba utilizada es de la marca GILSON,

modelo 307, equipada con un cabezal 5SC. En la Figura 4.3 (a) se muestra una imagen del sistema de alimentación utilizado. Señalar que la alimentación se realiza a temperatura ambiente. Las características de la bomba permiten trabajar con un intervalo de caudales entre 0,01 hasta 5,00 mL/min y un intervalo de presiones de 1 a 600 bares. Además, se dispone de un sistema de dos depósitos de alimentación colocados en línea, facilitando de esta manera el paso de agua mili-Q para controlar la temperatura y presión del proceso, o bien la disolución orgánica que se disponga a reformar mediante un sistema de llaves de corte que permiten el acceso a un depósito u otro.

4.1.2 Controladores de flujo másico

Se han utilizado tres controladores HIGH-TECH Bronkhorst, modelo EL-FLOW F-211-C, para introducir los distintos flujos de gases:

- **MFC1** (0-600 cm³ N/min): Controla el flujo de nitrógeno empleado tanto para que el sistema adquiera la presión para llevar a cabo la reacción de reformado en fase acuosa, como el gas de arrastre de los productos líquidos y gaseosos formados en la reacción, además de ser patrón estándar interno en el análisis de gases. Este controlador está conectado a una válvula de tres vías para dirigir el flujo. En la primera configuración el gas se dirige directamente hacia el reactor, de esta forma el sistema adquiere la presión de operación, y en la segunda configuración el flujo se deriva hacia el separador líquido/gas.
- **MFC2** (0-200 cm³ N/min): Controla el flujo de hidrógeno empleado para la reducción del catalizador que se realiza in-situ antes de que comience la reacción de reformado.
- **MFC3** (0-200 cm³ N/min): Controla el flujo de aire sintético empleado para la limpieza del reactor de residuos carbonosos producidos durante la reacción, mediante la combustión de los mismos.

4.1.3 Reactor

Se trata de un reactor tubular de acero inoxidable de diámetro interno de 9 mm y diámetro externo de 14 mm con una longitud de 30 cm y un volumen interno de 20 mL, el cual se muestra en la Figura 4.3 (b). El lecho, que se coloca dentro del reactor sobre una placa porosa, está constituido por una mezcla de arena y catalizador, cuyas partículas tienen

un tamaño entre 160 y 320 μm , la altura final del lecho es de 5 cm. Un termopar tipo K se sitúa dentro del lecho para medir la temperatura y mantenerlo en el valor requerido a través de un controlador. El sistema tiene una configuración de flujo ascendente, tanto para los gases empleados en el proceso (H_2 , N_2) como para la alimentación.

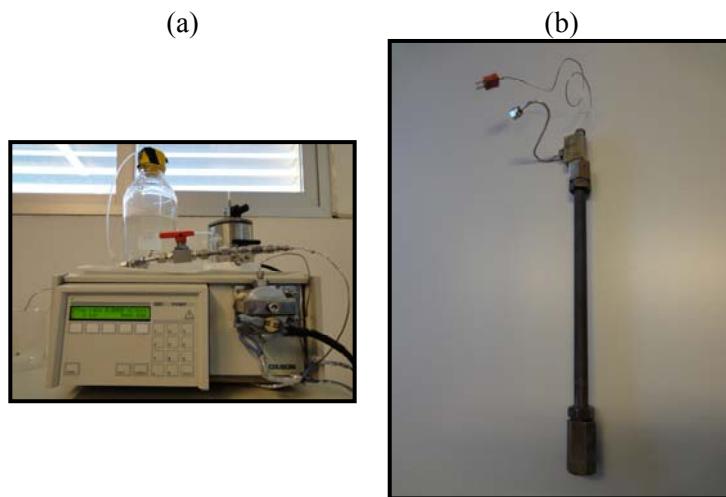


Figura 4.3 Imagen del sistema de alimentación (a) y del reactor (b)

4.1.4 Horno eléctrico

Se trata de un horno cilíndrico de diámetro externo de 19 cm y de altura 23,5 cm en cuyo interior se aloja el reactor. Entre sus especificaciones cabe destacar que es capaz de operar a una temperatura máxima de 800 °C con una potencia de 800 W.

4.1.5 Caja caliente

La caja caliente o es una cabina aislada térmicamente donde se aloja el horno eléctrico con el reactor, así como una válvula micrométrica para controlar la presión. Además, en ambos extremos del reactor se encuentran emplazadas dos válvulas antirretorno provistas en su interior de sendos filtros para evitar daños al cromatógrafo de gases. También en la caja caliente se localiza el sistema de pre-evaporación, el cual consiste en un convector de aire provisto de un sistema de calefacción eléctrica y un ventilador de aire, que opera por convección y que permite mantener la temperatura a 150 °C. De esta manera se precalienta la alimentación líquida y los gases empleados en el proceso, además se consigue un precalentamiento adicional por el recorrido en el interior del horno antes de llegar al lecho catalítico evitando perfiles de temperatura. La distribución del interior de la caja caliente se muestra en la Figura 4.4 (a).

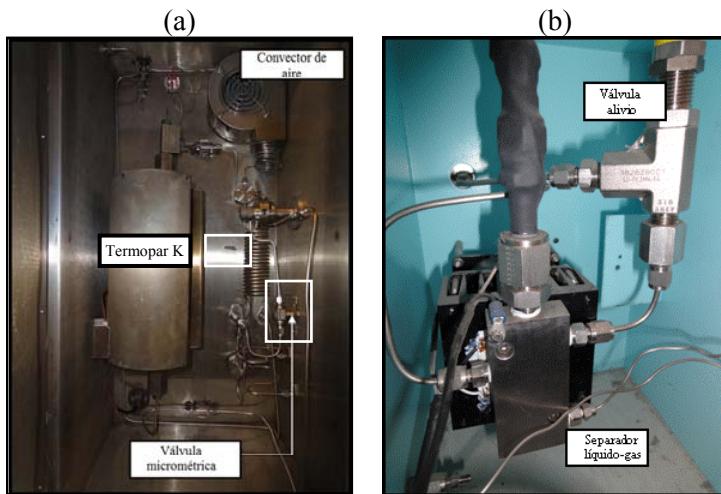


Figura 4.4 Imagen de la caja caliente (a) y del separador líquido-gas (b)

4.1.6 Controladores de temperatura y presión

Se han empleado dos controladores de temperatura de la firma TOHO, modelo TTM-005, los parámetros de control son del tipo PID. Cada uno de ellos controla la temperatura de una zona concreta de la instalación:

- **Control de temperatura de reacción:** que se realiza mediante la señal del termopar tipo-K, situado en el lecho catalítico.
- **Control de temperatura de la caja caliente:** a través del termopar tipo K situado dentro de la caja caliente.

Otro controlador de la misma firma y modelo se emplea para controlar la presión del sistema. La señal del transductor de presión es evaluada por el controlador, de forma que su señal de salida determina la posición de la válvula micrométrica situado aguas abajo del reactor justo antes del separador líquido-gas.

La válvula micrométrica consta de una aguja la cual se desplaza creando una sección de paso variable que permite aumentar o disminuir la presión del sistema. Esta válvula está conectado a su vez a un motor, que se mueve mediante un posicionador, que hace que la aguja se desplace para abrir o cerrar la sección de paso del fluido. La válvula tiene un volumen muerto inferior a 0,2 mL y puede trabajar en un intervalo de temperaturas comprendido entre -54 y 232 °C, por esta razón se halla dentro de la caja caliente.

4.1.7 Separador líquido-gas

La corriente que sale del reactor, está constituida por los productos de la reacción los cuales son conducidos al separador líquido-gas, produciéndose la condensación de los líquidos. Los productos generados en la reacción se despresurizan hasta presión atmosférica mediante una válvula de alivio antes de que tenga lugar la condensación en el separador. En la Figura 4.4 (b) se muestra una imagen de este separador líquido-gas.

El separador está constituido por una pieza maciza de acero inoxidable que actúa como condensador mediante una célula Peltier. La célula Peltier consiste en dos placas cerámicas unidas entre las cuales existen pares termoeléctricos. Cuando sobre el par termoeléctrico se aplica una diferencia de potencial, se genera una diferencia de temperatura entre las placas, lo que se denomina efecto Peltier. La corriente produce una transferencia de calor desde una unión, que se enfriá, hasta la otra, que calienta. Además se usa un disipador de calor por convección forzada para que la temperatura de la placa caliente esté a unos 25 °C de esta forma la placa fría baja hasta -5 °C y al encontrarse en contacto con un bloque metálico se consigue que la temperatura en el bloque sea del orden de 0 °C.

Del separador líquido-gas salen dos corrientes, una líquida compuesta en su mayor parte por agua y glicerina no reaccionada junto con los productos líquidos de la reacción, y una corriente gaseosa la cual se analiza en continuo a través de un micro-GC.

4.1.8 Cromatógrafo de gases

La corriente gaseosa resultante de la reacción se analiza mediante un cromatógrafo de gases. Se empleó un Micro-GC de la marca Agilent, modelo 3000A. El cromatógrafo dispone de dos canales independientes (canal A y canal B) que utilizan detectores de conductividad térmica (TCD).

Previo a la entrada del gas en el micro-GC se coloca un filtro Genie para evitar el ensuciamiento y taponamiento de los inyectores de las columnas. Se trata de una membrana que evita la entrada de pequeñas partículas sólidas e incluso de pequeñas cantidades de líquido que se hayan podido condensar a lo largo del recorrido del gas.

El micro-GC se calibra antes de la realización de cada experimento con dos mezclas distintas patrón cuya composición se indica en el apartado 4.3.2 de este capítulo.

En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones de operación del micro-GC:

Tabla 4.1 Condiciones de operación del micro-GC

	Canal A	Canal B
Temperatura columna (°C)	80	70
Temperatura inyector (°C)		100
Presión columna (psi)	30	
Tiempo inyección (ms)		100
Tiempo reflujo (s)		15
Tiempo muestreo (s)		15
Tiempo total análisis (min)		4
Tipo de columna	Molsieve	Plot-U
Pre-columna	Plot-U	Plot-Q
Gas portador	Argón	Helio
Gases analizados	H ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO	CO ₂ , C ₂ H ₆ , y C ₃ H ₈

El cromatógrafo se controla a través del software *EZChrom Elite* que permite el análisis de la corriente gaseosa de forma continua, además genera informes con los resultados obtenidos de la composición para el posterior tratamiento de datos.

4.1.9 Sistema de adquisición de datos y software

El control de la MICROACTIVITY-Reference v6.0 se realiza a través del software PROCESS@ v2.0.1.1 desarrollado por la empresa PID (Process Integral Development Eng&Tech S.L.). Mediante este programa se pueden establecer todas las condiciones de operación del proceso, así como la adquisición de datos de las diferentes variables realizando un seguimiento continuado.

4.2 Análisis de los productos líquidos obtenidos en el proceso

La corriente de productos líquidos obtenida en la reacción se separa en la celda Peltier y es recogida en viales con una capacidad de 1,5 mL para su posterior análisis. Estos productos líquidos son mayoritariamente agua y reactivos no convertidos, junto con los productos de la reacción. Los productos líquidos se identificaron mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MSD) y posteriormente se cuantificaron con un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

4.2.1 Identificación de compuestos en el producto líquido

Los productos líquidos han sido identificados cualitativamente por un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MSD) suministrado por la empresa Agilent Technologies Inc., el modelo del GC es 7890A.

Los principales componentes y condiciones de operación del espectrómetro de masas son los siguientes:

- **Sistema de inyección:** se trata de un inyector de muestras automático que mediante una microjeringa se realiza la inyección de 1 μ L de muestra a la cámara de vaporización instantánea. La inyección se realiza en el modo “splitless”, de esta manera todo el volumen de muestra se introduce en la columna.
- **Columna:** es una columna capilar HP-5MS, modelo Agilent 19091J-433. Las principales características de esta columna son:
 - Dimensiones: 30 m longitud x 0,25 mm diámetro interno x 0,25 μ m de grosor de la película.
 - Fase estacionaria: 5% fenilmetilsiloxano. Se trata de una fase no polar. Diseñada para lograr una mejor relación señal/ruido mejorando la sensibilidad y la integración del espectro de masas.
 - Gases: Helio como gas portador y nitrógeno como gas auxiliar.
- **Horno:** para conseguir una buena separación y análisis de los compuestos presentes en el producto líquido, se utilizó la programación de temperatura que se muestra en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2 Programa de temperatura para el análisis en el GC-MSD

	°C/min	T (°C)	Tiempo (min)
Etapa 1	-	50	5
Etapa 2	1,8	63	-
Etapa 3	5	160	-
Etapa 4	3	295	30

- **Detector:** se ha utilizado como detector un espectrómetro de masas, modelo 5975C. La interpretación de los espectros de masas proporcionados por el análisis del GC-MSD se realiza mediante la búsqueda en la librería NIST MS Search 2.0.

Mediante esta técnica se consiguió identificar los compuestos mayoritarios presentes en la corriente líquida obtenida en el reformado acuoso de la glicerina. Caben destacar los siguientes: Acetaldehído, acetona, metanol, etanol, acetol, ácido acético, ácido propanoico, propilenglicol, etilenglicol y glicerina no reaccionada.

4.2.2 Cuantificación de los compuestos en el producto líquido

Los productos líquidos han sido analizados y cuantificados con un cromatógrafo de gases suministrado por la empresa Agilent Technologies Inc., modelo 7820A, equipado con un detector de ionización de llama (FID). Los elementos principales del GC-FID y sus condiciones de análisis se describen detalladamente a continuación:

- **Sistema de inyección:** se trata de un inyector de muestras automático, suministrado por Agilent Technologies Inc. modelo 7693A. Mediante una microjeringa se realiza la inyección de 1 μ L de muestra a la cámara de vaporización instantánea. La inyección se realiza en modo “split”, de forma que solo una parte de la muestra se introduce en la columna, de esta manera como los productos líquidos obtenidos en la reacción se encuentran muy diluidos en agua se evita que la muestra al pasar a fase vapor se expanda colapsando el puerto de inyección introduciendo una menor cantidad de volumen de muestra en la columna utilizando con este fin un divisor de flujo a la entrada de la columna. Las condiciones de operación del sistema de inyección son las siguientes:

- Temperatura de la válvula de inyección: 200 °C
- Sistema de inyección: split, ratio 25:1
- Temperatura cámara de vaporización: 300 °C
- Gas portador: He, 40 psi.

- **Columna:** es una columna capilar HP-FFAP, modelo Agilent 19091F-105. Las principales características de esta columna son:
 - Dimensiones: 50 m longitud x 0,2 mm diámetro interno x 0,33 μm grosor de la película.
 - Fase estacionaria: ácido nitro-tereftálico modificado con polietilenglicol. Se trata de una fase altamente polar. Diseñada para el análisis de ácidos orgánicos, ácidos grasos libres y fenoles.
 - Intervalo de temperaturas: 60-250 °C.
 - Gas portador: He, 39 psi.
- **Horno:** el programa de temperatura utilizada en el horno para conseguir una buena separación de los compuestos presentes en el líquido de reformado en fase acuosa se presenta en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Programa de temperatura para el análisis GC-FID

	°C/min	T (°C)	Tiempo (min)
Etapa 1	-	60	4
Etapa 2	50	240	12

El tiempo total para realizar un análisis es de 20 min, en el cual se finaliza el análisis de la muestra y se condiciona de nuevo la columna para realizar el siguiente análisis.

- **Detector:** se empleó un detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector). Las condiciones de operación del detector se especifican a continuación:
 - Temperatura: 300 °C
 - Gases que generan la llama: H₂ 30 mL/min y aire sintético 400 mL/min

El cromatógrafo opera a través del software *EZChrom Elite v3.3.2* que permite el análisis de una secuencia de hasta 16 muestras independientes realizándose hasta tres réplicas por muestra, además genera informes con los resultados obtenidos del área correspondiente con cada compuesto presente en la muestra para el posterior tratamiento de datos.

El GC-FID fue calibrado regularmente con cinco mezclas distintas, de los compuestos las cuales son mostradas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Mezclas de calibración GC-FID (% en peso)

	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3	MEZCLA 4	MEZCLA 5
Acetaldehido	1,0180	1,9989	2,9979	5,0017	3,0071
Acetona	1,9817	2,9957	5,0031	1,0001	4,9951
Acroleína	4,9535	0,9978	2,0047	3,0051	2,0212
MeOH	0,9989	1,9969	2,9953	4,9985	2,9962
EtOH	1,9817	3,0025	4,9971	1,0001	4,9951
Acetol	2,9679	5,0034	0,9979	2,0042	1,0316
HAc	2,9989	5,0225	9,9880	2,0080	1,0074
Ác. propanoico	2,9707	4,9958	1,1210	2,0011	0,9884
1,2-propanodiol	4,9535	0,9978	1,9928	3,0051	1,9958
Etilenglicol	0,9899	1,9923	2,9979	5,0017	3,0071
Glicerina	2,8154	3,0068	4,9999	0,9971	9,9982

4.3 Materiales y reactivos

4.3.1 Compuestos oxigenados estudiados

En este trabajo se ha llevado a cabo la reacción de reformado en fase acuosa de varios compuestos oxigenados, principalmente polialcoholes entre los cabe destacar etilenglicol, glicerina, propilenglicol (1,2-propanodiol) y otros compuestos como son ácido acético y acetol. Todos ellos con uno o más grupos hidroxilos y normalmente con una relación C:O de 1.

4.3.1.1 Etilenglicol

El etilenglicol es el polialcohol más sencillo, se trata de una molécula especialmente relevante en el estudio del reformado en fase acuosa (APR) porque posee las mismas características químicas que un polialcohol más voluminoso, como la glicerina, y dispone de enlaces C-C, C-O, C-H y O-H, además de los grupos hidroxilo (-OH) adyacentes a los átomos de carbono. Por esta razón se realizó un estudio previo con esta molécula, para llegar a comprender el proceso APR y sus posibles dificultades operacionales, así como parte del mecanismo de reacción de reformado de la glicerina. El reactivo químico usado para este propósito fue suministrado por la casa comercial Panreac con un 99% de pureza.

4.3.1.2 Glicerina

La mayor parte de los experimentos de APR se han llevado a cabo con glicerina reactivo químico, dicho reactivo fue suministrado por Sigma-Aldrich con una pureza de 99,5%.

4.3.1.3 Glicerina subproducto en la obtención del biodiésel (bio-glicerina)

Se denomina bio-glicerina el producto obtenido tras la purificación de la glicerina subproducto de la fabricación de biodiésel mediante transesterificación. Para llevar a cabo una comparación entre el comportamiento de la glicerina reactivo químico y la bio-glicerina en el proceso de APR fue necesaria la realización de una serie de reacciones de transesterificación de aceite de girasol para obtener la cantidad necesaria de glicerina subproducto.

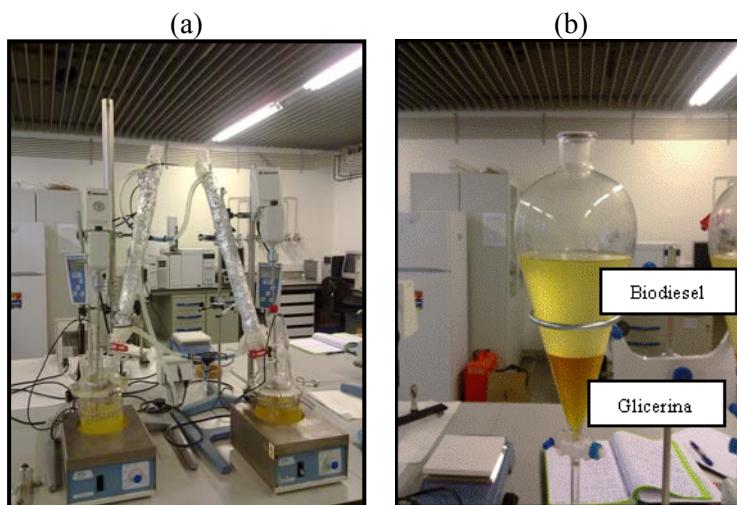


Figura 4.5 Imagen del proceso de obtención de biodiésel (a) separación biodiésel/glicerina (b)

En la Figura 4.5 se muestra el proceso de elaboración del biodiésel, en la imagen (a) se lleva a cabo la reacción de transesterificación durante tres horas, para ello en el reactor calefactado a 60 °C se coloca la materia prima (aceite de girasol), el catalizador (base fuerte, KOH) fue disuelto en metanol para que se dispersara correctamente por todo el aceite. El metanol al mezclarse con la base es desprotonado generándose un nucleófilo más fuerte el cual es capaz de romper las moléculas de los ácidos grasos del aceite con mayor facilidad, el triglicérido se convierte en diglicérido, monoglicérido y finalmente a glicerina a través de sucesivas reacciones reversibles (Ma y cols., 1999), a la par que se producen los ésteres de metílicos con los ácidos orgánicos o biodiésel.

Transcurrida la reacción de transesterificación, los productos se trasvasan a un embudo de decantación donde se observa la aparición de dos fases, la correspondiente a la glicerina subproducto en la parte inferior y la correspondiente al biodiésel en la parte superior como se ve en la Figura 4.5 (b).

La glicerina obtenida en la reacción de transesterificación contiene muchas impurezas como ésteres metílicos, metanol, agua y compuestos inorgánicos entre otros. Para la valorización de este subproducto mediante el reformado en fase acuosa, se ha sometido a una etapa de purificación que incluye: neutralización, evaporación y centrifugación.

La glicerina tiene un pH básico de 11,5 debido a la base fuerte (KOH) que actúa como catalizador en la reacción de transesterificación. Se ha neutralizado con ácido acético hasta un pH final de 7. Como consecuencia de la dificultad para distinguir el cambio de color de viraje de la fenolftaleína, utilizándolo como indicador, se realizó un seguimiento potenciométrico midiendo el pH hasta alcanzar el valor requerido. Al terminar la neutralización se observa la formación de una emulsión que no coalesce. Esta nueva fase se interpreta que son ácidos grasos libres producidos a partir de la reacción de jabones presentes con el ácido. Se ha seleccionado el ácido acético para llevar a cabo la neutralización frente a otros ácidos como el ácido sulfúrico ya que éste incorporaría azufre a la alimentación el cual actúa como veneno de los catalizadores de níquel que se utilizarán en el propio proceso de reformado. El ácido acético forma sales con los elementos inorgánicos presentes en el medio (K^+) que no precipitan, a diferencia de otros ácidos (Jon Van Gerpen, 2005; M. Hájek y F. Skopal, 2010).

La evaporación tiene como objetivo eliminar el metanol no reaccionado junto con trazas de agua todavía presentes. Se llevó a cabo en un rotavapor a la temperatura de 60 °C y un vacío de 0,6 bar. Por último, la glicerina se traspasó a una centrifuga Thermo Scientific, modelo Heraeus Megafuge 16, donde se centrifugó a 4500 rpm durante al menos 30 minutos. Después de esta operación se obtienen dos fases bien diferenciadas, una inferior de glicerina purificada o bio-glicerina y una superior que mayoritariamente contiene ésteres metílicos y ácidos grasos libres. La bio-glicerina fue analizada en el GC-FID, sus características se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Características de la bio-glicerina

Composición (libre de H ₂ O) (%)	
MeOH	8,58
HAc	2,60
Glicerina	88,82
pH	7,1

4.3.1.4 Otros compuestos

Se llevaron a cabo también algunos experimentos con la finalidad de elucidar el mecanismo completo de reacción del proceso APR de la glicerina englobando tanto los productos gaseosos como los productos líquidos dentro de la compleja trama de reacciones simultáneas que tienen lugar.

Algunos de los productos líquidos obtenidos en el proceso pueden dar lugar a más de una ruta de reacción dando distintos productos. Para comprobar cual de las rutas es la mayoritaria se realizaron experimentos con 1,2 propanodiol, acetol y ácido acético. Estos reactivos fueron suministrados por distintas casas comerciales:

- 1,2 propanodiol (propilenglicol): Sigma-aldrich, pureza 99,5%.
- Acetol (hidroxiacetona): Sigma-aldrich, pureza 90%.
- Ácido acético: Panreac, pureza 99,5%.

4.3.2 Reactivos gaseosos

A continuación se especifican los gases empleados en las distintas etapas del proceso. Se trata de gases comerciales con una pureza superior a 99,99 %:

- **Nitrógeno:** Suministrado por la empresa Air Liquid, con una pureza de 99,999%, usado para que el sistema adquiera la presión, así como ser el estándar interno en el análisis de gases, y gas de arrastre de los productos líquidos y gaseosos formados en la reacción. También fue empleado como gas auxiliar en la cuantificación de los productos líquidos tanto en el GC-MS como en el GC-FID.
- **Hidrógeno:** Suministrado por la empresa Air Liquid, con una pureza de 99,999%, usado para llevar a cabo la reducción del catalizador. También se empleó como gas generador de la llama en el GC-FID.

- **Aire sintético:** Suministrado por la empresa Air Liquid, con una pureza de 99,999%, usado para la limpieza del reactor de residuos carbonosos producidos durante la reacción además de ser usado como agente oxidante durante la calcinación de los catalizadores y como segundo gas generador de la llama en el GC-FID.
- **Helio:** Suministrado por la empresa Air Liquid, con una pureza de 99,999%, usado como gas portador en el Micro-GC, en el GC-FID y en el GC-MS.
- **Argón:** Suministrado por la empresa Air Liquid con una pureza de 99,999%, usado como gas portador en el Micro-GC.
- **Mezcla estándar A:** Suministrado por Air Liquid, usado como mezcla estándar de calibración del micro-GC, con una composición: 30 % H₂; 10 % CO; 10 % CO₂; 2 % CH₄; 0,7 % C₂H₆; 0,7 % C₂H₄; 0,7 % C₂H₂ y N₂ hasta cerrar balance.
- **Mezcla estándar B:** Suministrado por la empresa Linde, usado como mezcla estándar de calibración del micro-GC, con una composición: 20 % H₂; 2 % CO; 10 % CO₂; 3 % CH₄; 0,5 % C₂H₆; 0,5 % C₃H₈ y N₂ hasta cerrar balance.

4.3.3 Reactivos líquidos

El resto de reactivos líquidos empleados en este trabajo han sido utilizados principalmente para preparar las mezclas de calibrado del GC-FID en el análisis de la corriente líquida producida en el APR de la glicerina. Los reactivos usados con este fin han sido los siguientes:

- Acetaldehido: Fluka, pureza 99%.
- Acetona: Carlo Erba, pureza 99,8%.
- Acroleína: Fluka, puerza 95%.
- Metanol: Panreac, pureza 99,8%.
- Etanol: Panreac, pureza 96%.
- Ácido propanoico: Sigma-Aldrich, pureza 99,5%.

4.4 Definiciones y cálculos

4.4.1 Relación masa de catalizador/caudal de orgánico alimentado (W/m) y velocidad espacial (WHSV (h⁻¹))

La relación masa de catalizador/ caudal mísico de orgánico alimentado (W/m) está relacionado con la velocidad espacial. Se emplea para comparar la actividad entre diferentes catalizadores, así como para conocer la cantidad de reactivo que es capaz de procesar el catalizador.

En este trabajo la relación W/m se expresa como g catalizador · min / g compuesto orgánico y se encuentra relacionada con la velocidad espacial expresada como WHSV (weight hourly space velocity, h⁻¹), la cual se puede calcular como la inversa de la relación W/m multiplicada por 60 min/h como se muestra a continuación:

$$\text{WHSV} \left(\frac{\text{g compuesto orgánico}}{\text{g cat. h}} \right) = \frac{60}{\text{W/m}} (\text{h}^{-1}) \quad (\text{Ec.4.1})$$

4.4.2 Balance de masa

El balance de masa se calcula como la suma de la masa total de los productos gaseosos y la masa total de los productos líquidos dividido por la masa total de la disolución acuosa alimentada. La masa del residuo sólido formado (depósitos carbonosos) no se ha tenido en cuenta debido a que la masa total del sólido cuantificada después del experimento es muy pequeña (aprox. entre 15 y 25 mg C/g cat.) en comparación con la masa total del líquido (aprox. 300 g) y gas (aprox. 30 g) que se obtiene. La masa de los productos gaseosos se determina a partir del análisis de gases por cromatografía, mientras que la masa de los productos líquidos se determina pesando el líquido recuperado a la salida del reactor. Un cierre del balance de masa de ±5% se acepta como válido para el experimento.

4.4.3 Composición fase gas, rendimiento fase gas y conversión de carbono a gas

El análisis de la corriente gaseosa se determina por cromatografía de gases, obteniéndose la composición con el tiempo de H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈. El nitrógeno se usó como estándar interno en la reacción al tratarse de un gas inerte en las reacciones que tienen lugar en el proceso, cuyo valor fue para todos los experimentos de 75 cm³ N /min. A partir de estas composiciones obtenidas por el cromatógrafo y conocido el caudal del estándar interno, se calcula el caudal volumétrico de los productos gaseosos, este

caudal volumétrico se transforma en caudal molar y al multiplicarlo por la masa molecular de cada uno de los gases, se obtiene los correspondientes caudales másicos.

La *composición de la fase gas*, en base libre de agua y nitrógeno, se calcula a través de la expresión:

$$\text{Composición gas (\%)} = \frac{m_x}{m_{H_2} + m_{CO_2} + m_{CO} + m_{CH_4} + m_{C_2H_6} + m_{C_3H_8}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.2})$$

Donde m_x es la composición de cada uno de los distintos gases obtenidos en el análisis cromatográfico.

Los *rendimientos globales* de cada gas, expresados como g gas/ g orgánico alimentado, representan la cantidad de cada uno de los gases obtenidos en el proceso con respecto a la cantidad de orgánico alimentado, de acuerdo a la expresión:

$$\text{Rendimiento gas}_i = \frac{\text{masa gas}_i (\text{g gas}_i)}{\text{masa orgánico alimentado} (\text{g compuesto oxigenado})} \quad (\text{Ec.4.3})$$

Mediante la integración numérica de los caudales másicos de cada gas con el tiempo, se determina la masa total de cada gas producido. Además, en las gráficas se representa la evolución de rendimientos a cada gas con el tiempo. Para ello, se utilizan rendimientos puntuales a cada gas calculado, dividiendo el caudal másico a cada tiempo entre el caudal másico del compuesto orgánico alimentado.

El cálculo del rendimiento para cada uno de los gases que se forman en la reacción debe ser modificada cuando la alimentación utilizada es bio-glicerina, ya que esta muestra real de glicerina es una mezcla de tres componentes (MeOH, HAc y glicerina) cada uno de ellos con su propia composición como se muestra Tabla 4.5 de este capítulo. Para ello, en el denominador de la Ecuación 4.3 se debe tener en cuenta que la masa de orgánico alimentado está compuesta por la masa alimentada de glicerina junto con la masa alimentada de metanol y la del ácido acético.

La *conversión global de carbono* a productos gaseosos se define como el porcentaje de carbono en la disolución orgánica alimentada que se convierte a gas (CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₃H₈). Se calcula dividiendo el sumatorio de moles de átomos de carbono en el producto gaseoso entre el número de moles de átomos de carbono que hay en la alimentación.

$$\text{Conversión de carbono a gas (\%)} = \frac{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8}}{n \cdot n_{\text{orgánico alimentado}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.4})$$

Donde \bar{n} es el número de átomos de carbono por molécula de compuesto orgánico alimentado, en el caso de la glicerina es tres y para el etilenglicol es dos. Para estudiar la evolución de la conversión de carbono a gas con el tiempo se calcula la conversión puntual de carbono a gas, en cada momento de la reacción. Para ello, se utiliza la ecuación 4.4 sustituyendo moles totales a cada gas (n_i) por caudales molares (\dot{n}_i), y moles del compuesto orgánico alimentado ($n_{\text{orgánico alimentado}}$) por caudal molar de compuesto orgánico ($\dot{n}_{\text{orgánico alimentado}}$).

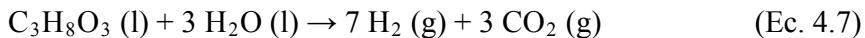
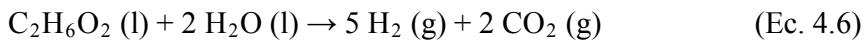
De nuevo, cuando la alimentación es una muestra real de glicerina (bio-glicerina) hay que considerar que la alimentación está compuesta por tres componentes y los moles del compuesto orgánico alimentado será la suma de los moles de cada componente en la alimentación por el número de átomos de carbono que contenga cada molécula.

4.4.4 Selectividad a hidrógeno y alcanos

La *selectividad a hidrógeno* se define como la cantidad de hidrógeno formado respecto a la conversión a gas del compuesto orgánico alimentado. Se calcula como el porcentaje de moles de hidrógeno producidos en la reacción por moles de átomos de carbono que se forma en la fase gas y multiplicado por un factor para considerar la máxima cantidad de hidrógeno que se puede formar, esta forma de calcularla fue propuesta por Cortright y cols (2002) mediante la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad } H_2 \text{ (\%)} = \frac{n_{H_2}}{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8}} \cdot \frac{1}{R} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.5})$$

R se define como la relación entre H_2/CO_2 obtenido en el reformado de la alimentación orgánica, cuyo valor es de 5/2 para la reacción con etilenglicol y 7/3 para la glicerina, según las correspondientes ecuaciones de equilibrio:



Se considera que la máxima formación de hidrógeno ocurre en las reacciones de reformado para producir CO_2 e H_2 . Se puede calcular tanto selectividad global a hidrógeno calculada según la Ecuación 4.5 como selectividades puntuales de hidrógeno, para ello los

moles totales a cada gas (n_i) se sustituyen por caudales molares (\dot{n}_i) para el tiempo considerado.

El cálculo de la selectividad a hidrógeno se encuentra también influenciado al emplear bio-glicerina como alimentación en el sistema. Se debe tener en cuenta que el valor de R de la Ecuación 4.5 proviene principalmente de la reacción de reformado de tres componentes (MeOH, HAc y glicerina), en lugar de solo el reformado de la glicerina, por lo que su valor varía. En el caso de la glicerina reactivo químico el valor de R es de 2,3 como refleja la Ecuación 4.7, sin embargo al calcular este valor para la alimentación de bio-glicerina, empleada en el capítulo 7 de este trabajo, el valor de R es de 2,4, lo que no supone grandes diferencias.

La *selectividad a alkanos* se calcula como el porcentaje de moles de átomos de carbono a alkanos en fase gas entre los moles de átomos de carbono obtenidos en la fase gas, según la Ecuación 4.8:

$$\text{Selectividad alkanos (\%)} = \frac{n_{\text{alcano fase gas}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.8})$$

La Ecuación 4.8 corresponde a una selectividad global a alkanos, también puede calcularse la selectividad puntual a alkanos.

4.4.5 Composición de la fase líquida, conversión del compuesto oxigenado alimentado, conversión de carbono a líquido y selectividades a los productos líquidos obtenidos en base al carbono contenido

El análisis de los de productos líquidos de la reacción de APR se determina mediante el GC-FID, obteniéndose la composición en peso global del acetaldehído (AcO), acetona (Ac), metanol (MeOH), etanol (EtOH), acetol (AcOH), ácido acético (HAc), ácido propanoico (HPr), 1,2 propanodiol (Pr2OH), etilenglicol (Ethy) y glicerina (Gly) no reaccionada a la salida del reactor.

La *composición de la fase líquida*, en base libre de agua y glicerina, se calcula a través de la expresión:

$$\text{Comp líquidos (\%)} = \frac{m_x}{m_{\text{AcO}} + m_{\text{Ac}} + m_{\text{MeOH}} + m_{\text{EtOH}} + m_{\text{AcOH}} + m_{\text{HAc}} + m_{\text{HPr}} + m_{\text{Pr2OH}} + m_{\text{Ethy}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.9})$$

Donde m_x es la composición en peso de cada uno de los líquidos obtenidos en el proceso a través del GC-FID.

En el cálculo de la composición de los líquidos obtenidos en el proceso cuando la alimentación es bio-glicerina es necesario considerar que se trata de una mezcla de tres componentes (MeOH, HAc y glicerina), por tanto a pesar de que el metanol y el ácido acético son dos compuestos que se forman en la reacción de APR su conversión global indica que principalmente se consumen en la reacción, y por ese motivo no se tienen en cuenta a la hora de calcular la composición. Por tanto, la composición de la fase líquida se realiza en base libre de agua, glicerina, metanol y ácido acético por tratarse de los componentes de la alimentación.

La *conversión global del compuesto oxigenado* se calcula como el porcentaje de los moles del compuesto oxigenado reaccionado entre los moles del compuesto oxigenado alimentado.

$$\text{Conversión global comp. oxigenado (\%)} = \frac{n_{\text{orgánico alimentado}} - n_{\text{orgánico a la salida}}}{n_{\text{orgánico alimentado}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.10})$$

Al alimentar bio-glicerina, una mezcla de tres componentes como queda reflejado en la Tabla 4.5, se calcula la conversión global según la Ecuación 4.11:

$$\text{Conversión global (\%)} = \frac{\text{gly reaccion.} + \text{MeOH reaccion.} + \text{HAc reaccion.}}{\text{gly a lim ent.} + \text{MeOH a lim ent.} + \text{HAc a lim ent.}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.11})$$

La *conversión de carbono a líquido* se define de manera similar a la calculada en los productos gaseosos, como el porcentaje de carbono en la disolución orgánica alimentada que se convierte a productos líquidos (acetaldehído, acetona, metanol, etanol, acetol, ácido acético, ácido propanoico, 1,2 propanodiol, etilenglicol). Se calcula de acuerdo la Ecuación 4.12:

$$\text{Conversión de C a líq (\%)} = \frac{2n_{\text{AcO}} + 3n_{\text{Ac}} + n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{EtOH}} + 3n_{\text{AcOH}} + 2n_{\text{HAc}} + 3n_{\text{HPr}} + 3n_{\text{Pr2OH}} + 2n_{\text{Ethyl}}}{n \cdot n_{\text{orgánico alimentado}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.12})$$

Para, los experimentos realizados con bio-glicerina hay que considerar que la alimentación consta de tres componentes, y por tanto los moles de carbono en la alimentación serán la suma de los moles de cada uno de los componentes, multiplicados por el número de átomos de carbono que contengan.

La *selectividad a los líquidos* obtenidos en la reacción, en base al número de átomos de carbono, se calcula como el porcentaje de moles de átomos de carbono de cada uno de los compuestos en el líquido entre el sumatorio de todos los moles de átomos de carbono cuantificados en la fase líquida, según la Ecuación 4.13:

$$\text{Selec. líquidos (\%)} = \frac{\bar{n} n_X}{2n_{AcO} + 3n_{Ac} + n_{MeOH} + 2n_{EtOH} + 3n_{AcOH} + 2n_{HAc} + 3n_{HPr} + 3n_{Pr2OH} + 2n_{Eth}} \cdot 100 \quad (Ec.4.13)$$

Esta forma de expresar la selectividad a líquidos ha sido utilizada previamente por otros autores (Gandarias y cols., 2011). Se debe tener en cuenta en los experimentos llevados a cabo con bio-glicerina, que en el sumatorio de los moles de átomos de carbono de los líquidos obtenidos, el metanol y el ácido acético no se considerarán como productos, por formar parte de la alimentación.

4.5 Procedimiento experimental

El procedimiento general de la realización de un experimento se puede dividir en las siguientes etapas: preparación del lecho catalítico y del sistema experimental, reducción o activación del catalizador, la reacción de reformado en fase acuosa y por último, recogida y análisis de los productos líquidos y análisis de los datos obtenidos.

Lo primero de todo es la colocación del lecho catalítico dentro del reactor, el cual consta de arena y catalizador con un tamaño de partícula entre 160-320 μm . El reactor dispone de un placa porosa, a la cual se le practicaron unos orificios para evitar que durante la reacción se taponara por la posible formación de depósitos carbonosos, sobre la cual se coloca un poco de lana de vidrio con el fin de soportar el lecho. Otra pequeña cantidad de lana de vidrio se coloca encima del lecho para asegurarse que se trabaja con un lecho fijo, ya que el flujo de gases y de alimentación es ascendente. Una vez colocado el lecho en el reactor, éste se introduce en el horno y se ajusta a las tuberías de la instalación por donde circulan los gases y la disolución alimentada. Una vez completado el montaje se comprueba que no haya fugas en el sistema presurizando la instalación.

Una vez que la instalación tiene todos los elementos correctamente preparados se lleva a cabo la calibración de diversos elementos del sistema como es el Micro-GC, calibrando con dos mezclas patrón, comprobando una adecuada reproducibilidad en la respuesta del detector para cada gas analizado. Otro equipo importante es la bomba HPLC mediante la cual se introduce la alimentación al sistema, se purga para que no haya burbujas en el recorrido que impidiesen introducir la disolución y se calibra en cada experimento para conocer exactamente la cantidad alimentada a la instalación. El controlador de flujo másico de nitrógeno también se calibra esporádicamente para asegurar que el caudal que se introduce como estándar interno en la reacción es el correcto en todo momento.

Previo a la realización del experimento, el reactor y la hotbox son calentados a través de sus correspondientes controladores, el reactor a la temperatura apropiada para que el catalizador se reduzca y la caja caliente a 150 °C para precalentar los gases y la disolución de alimentación. Cuando se consigue la temperatura de reducción dentro del lecho catalítico comienza la reducción, la cual se lleva a cabo in-situ a presión atmosférica, normalmente a 650 °C durante una hora, empleando un caudal de hidrógeno de 100 cm³ N/min. La reducción es seguida por una etapa de acondicionamiento hasta las condiciones de reacción. Para ello, se hace circular de nuevo un flujo de nitrógeno de 75 cm³ N/min por el reactor para alcanzar la temperatura de reacción, normalmente 227 °C, y la presión adecuada para esa temperatura, normalmente 33 bar. Con el fin de evitar que la alimentación líquida desestabilice la temperatura, y por tanto la presión del sistema, se lleva a cabo una etapa previa a la reacción inundando el reactor con agua mili-Q mediante la bomba HPLC, utilizando un caudal de 1 mL/min durante 20 minutos ya que el volumen del reactor es de 20 mL aproximadamente.

Una vez que la temperatura y presión del sistema se estabilizan comienza la reacción de reformado en fase acuosa. La alimentación se introduce en la instalación mediante la bomba HPLC, una vez sale del reactor se deriva hacia el separador líquido/gas donde se generan dos corrientes una líquida y otra gaseosa. Esta última se dirige hacia el Micro-GC para ser analizada, mientras que la corriente líquida se recoge para ser analizada con el GC-FID.

Al terminar la reacción se sigue pasando un flujo de nitrógeno por la instalación, durante media hora, para cerciorarse que todos los productos de la reacción salgan de ella. Después la instalación se desmonta, se pesa la botella de alimentación para conocer la cantidad de disolución alimentada, así como los productos líquidos recogidos. Además el lecho catalítico se recoge por si fuera necesaria su caracterización posterior. A partir del análisis de gases con el Micro-GC, se calcula el balance de materia, el rendimiento global a los distintos gases como g gas/g compuesto oxigenado alimentado, así como la evolución de estos rendimientos con el tiempo. Asimismo, se calcula la conversión de carbono a gases, la composición de la mezcla gaseosa obtenida en la reacción y la selectividad del catalizador hacia la formación de hidrógeno y alcanos. Por otro lado, los líquidos son analizados mediante GC-FID. Con los resultados de este análisis se calcula la conversión global de compuesto oxigenado, la conversión de carbono del compuesto oxigenado alimentado a productos líquidos y la composición de los productos líquidos obtenidos en el proceso.

4.6 Experimentos realizados

Los experimentos llevados a cabo se encuentran clasificados en cuatro bloques, de acuerdo con la estructura de esta Tesis.

4.6.1 Reformado en fase acuosa de etilenglicol y estudio de las variables operacionales en el APR de glicerina

En la Tabla 4.6 se muestran los experimentos llevados a cabo con etilenglicol. Estos experimentos han tenido el propósito de realizar la puesta a punto de la instalación empleada en este trabajo, se han nombrado como Ethy#. Todos los experimentos se han realizado a 227 °C y alimentando una disolución de etilenglicol con una concentración del 5% en peso.

Tabla 4.6 Experimentos realizados alimentando etilenglicol modificando distintos parámetros de la reacción

Experimento	P (bar)	Condiciones experimentales	
Ethy 1	27	$T_{reac} = 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5% etilenglicol 3% Pt/Al ₂ O ₃ $T_{calc} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $W/m = 10\text{ (g cat} \cdot \text{min/g orgánico)}$ $WHSV = 6\text{ h}^{-1}$	
Ethy 2	30		
Ethy 3	33		
Ethy 4	36		
Experimento	W/m (g cat · min/ g orgánico)	WHSV (h ⁻¹)	Condiciones experimentales
Ethy 5	5	12	$T_{reac} = 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 33 bar 5% etilenglicol 3% Pt/Al ₂ O ₃ $T_{calc} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ethy 3	10	6	
Ethy 6	20	3	
Ethy 7	30	2	
Experimento	Catalizador	T calcinación (°C)	Condiciones experimentales
Ethy 3	3% Pt	260	$T_{reac} = 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 33 bar 5% etilenglicol $W/m = 20\text{ (g cat.min/g org.)}$ $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$
Ethy 8	1% Pt	260	
Ethy 9	28% Ni	750	

En los experimentos Ethy1 a Ethy4 se ha estudiado la influencia de la presión del sistema, variándola entre 27 y 36 bar. En todos ellos la relación W/m ha sido de 10 g cat. min/ g etilenglicol. Los experimentos Ethy5 a Ethy7 incluyendo Ethy3 se han realizado a 33 bar y en ellos se ha estudiado la influencia de la relación W/m en el APR del etilenglicol. Esta relación se ha variado desde 5 hasta 30 g cat. min/ g etilenglicol. En todos los experimentos Ethy1 a Ethy7 se ha empleado el catalizador 3% Pt, que corresponde a un

catalizador preparado por impregnación sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido nominal de platino del 3% en peso. El experimento Ethy8 se ha realizado con el catalizador 1% Pt, preparado por impregnación sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido nominal de platino del 1% en peso, mientras que el catalizador utilizado en el experimento Ethy9 es el 28% Ni, es un catalizador Ni/Al coprecipitado con una relación atómica relativa de níquel del 28% Ni/(Ni+Al).

En las Tablas 4.7 y 4.8 se exponen los experimentos de reformado en fase acuosa realizados con glicerina, se llevaron a cabo con diferentes condiciones operacionales con el fin de analizar los parámetros que afectan al proceso. Las variables estudiadas son: presión, temperatura de reacción, concentración de la disolución alimentada, tiempo medio de residencia en el reactor, relación masa de catalizador/ compuesto orgánico alimentado (W/m). Estos experimentos se han nombrado como Gly#. Todos estos experimentos se han realizado empleando un catalizador 28% Ni, es un catalizador Ni/Al coprecipitado con una relación atómica relativa de níquel del 28% Ni/(Ni+Al), además de emplear una relación masa de catalizador/ compuesto orgánico alimentado (W/m) de 20 g cat.min/g glicerina.

Tabla 4.7 Experimentos realizados alimentando glicerina modificando presión, temperatura de reacción, y concentración alimentada

Experimento	P (bar)	Condiciones experimentales
Gly 1	27	$T_{\text{reac}} = 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5% glicerina 28% Ni $T_{\text{calc}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ $W/m = 20\text{ (g cat} \cdot \text{min/g orgánico)}$ $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$
Gly 2	30	
Gly 3	33	
Gly 4	36	
Gly 5	39	
Experimento	T ($^{\circ}\text{C}$)	Condiciones experimentales
Gly 6	222	33 bar 5% glicerina 28% Ni $T_{\text{calc}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ $W/m = 20\text{ (g cat} \cdot \text{min/g orgánico)}$ $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$
Gly 3	227	
Gly 7	232	
Gly 8	237	
Experimento	% glicerina	Condiciones experimentales
Gly 9	2	$T_{\text{reac}} = 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 33 bar 28% Ni $T_{\text{calc}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ $W/m = 20\text{ (g cat} \cdot \text{min/g orgánico)}$ $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$
Gly 3	5	
Gly 10	10	
Gly 11	15	

En los experimentos Gly1 a Gly5 se ha estudiado la influencia de la presión del sistema, variándola entre 27 y 39 bar, la menor presión de 27 bar a la temperatura de reacción de 227 °C permite asegurar que la alimentación dentro del reactor se encuentra en fase líquida. En todos ellos la temperatura de reacción ha sido de 227 °C y se ha alimentando una disolución de glicerina con una concentración del 5%. Los experimentos Gly6 a Gly8 incluyendo Gly3 se han realizado a 33 bar empleando una disolución de glicerina con una concentración del 5% y en ellos se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción, variándola entre 222 °C y 237 °C. Por último, en los experimentos Gly9 a Gly11 incluyendo Gly3 se ha estudiado la influencia de la concentración de la disolución de glicerina alimentada. Esta concentración en la alimentación se ha variado desde 2 hasta un 15% en peso de glicerina empleando una temperatura de reacción de 227 °C y una presión de 33 bar.

Tabla 4.8 Experimentos realizados alimentando glicerina modificando caudal de alimentación y relación peso de catalizador/ orgánico alimentado

Experimento	Q (mL/min)	t (s)	Condiciones experimentales
Gly 12	0,5	600	$T_{reac} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ 33 bar 5% glicerina 28% Ni $T_{calc} = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$ $W/m = 20 \text{ (g cat min/g org)}$ $WHSV = 3 \text{ h}^{-1}$
Gly 3	1,0	300	
Gly 13	1,5	200	
Gly 14	2,0	150	
Gly 15	3,0	100	
Experimento	W/m (g cat · min/ g orgánico)	WHSV (h ⁻¹)	Condiciones experimentales
Gly 16	5	12	$T_{reac} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ 33 bar 5% glicerina 28% Ni $T_{calc} = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$ $Q = 1 \text{ mL/min}$
Gly 17	10	6	
Gly 3	20	3	
Gly 18	30	2	
Gly 19	40	1,5	

Todos los experimentos que se muestran en la Tabla 4.8 se han realizado empleando el catalizador 28% Ni, una temperatura de reacción de 227 °C, una presión en el sistema de 33 bar y una alimentación de glicerina al 5% en peso. En los experimentos Gly12 a Gly15, incluyendo Gly3, se ha estudiado la influencia del tiempo medio de residencia de la alimentación dentro del reactor mediante la variación del caudal utilizado para alimentar la disolución de glicerina. El caudal empleado ha sido entre 0,5 y 3 mL/min. En todos estos experimentos la relación W/m ha sido de 20 g cat. min/ g glicerina. Asimismo, se ha estudiado la influencia de la relación masa catalizador/ compuesto orgánico alimentado

(W/m) mediante los experimentos Gly16 a Gly 19 incluyendo Gly3, variando dicha relación entre 5 y 40 g cat. min/ g glicerina, para estos experimentos el caudal de alimentación empleado ha sido de 1 mL/min. En esta tabla t (s) corresponde al tiempo medio de residencia, calculado como el cociente entre el volumen del lecho catalítico y el caudal de líquido a la entrada. Además, en los experimentos desde Gly1 hasta Gly8 la relación W/m es de 20 g cat. min/g glicerina, que corresponde con un gramo de catalizador, para el resto de experimentos de esta sección la masa de catalizador es diferente consiguiendo de esta forma que la relación W/m permanezca constante con un valor de 20.

4.6.2 Catalizadores investigados en el reformado en fase acuosa de glicerina

En las Tablas 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 se muestran los experimentos realizados con la finalidad de encontrar un catalizador adecuado para el proceso APR considerando tanto los productos gaseosos como de los productos líquidos valiosos que se obtienen. Estos experimentos se realizaron con disoluciones de glicerina reactivo químico, los cuales se nombran como Gly#.

Tabla 4.9 Experimentos realizados con glicerina, catalizador Ni/Al coprecipitado. Influencia del contenido de Ni y de la temperatura de calcinación

Experimento	Catalizador	% Ni/(Ni+Al)	T _{calcinación} (°C)	Condiciones experimentales
Gly 22	15Ni/Al	15	750	$T_{reac} = 227\text{ °C}$ 33 bar 5% glicerina $W/m = 20\text{ (g cat · min/ g orgánico)}$ $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$
Gly 3	28Ni/Al	28		
Gly 23	41Ni/Al	41		
Gly 24	54Ni/Al	54		
Gly 25	15Ni/Al	15	500	
Gly 26	28Ni/Al	28		
Gly 27	41Ni/Al	41		
Gly 28	54Ni/Al	54		

Todos los experimentos que se muestran en la Tabla 4.9 se han realizado empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados preparados con distintos contenidos de níquel, expresados como porcentaje atómico relativo de níquel Ni/ (Ni+Al), variándose en el intervalo entre 15 y 54%, además de utilizar una temperatura de reacción de 227 °C, una presión de 33 bar, una alimentación de glicerina al 5% en peso, una relación W/m de 20 g catalizador min/g glicerina y un caudal de alimentación de 1 mL/min. En los experimentos Gly22 a Gly24, incluyendo Gly3, se ha utilizado una temperatura de calcinación del

catalizador de 750 °C, mientras que en los experimentos Gly25 a Gly28 se ha utilizado una temperatura de calcinación de los catalizadores de 500 °C. La comparación de estas series de experimentos permite conocer la influencia de la temperatura de calcinación del catalizador en el proceso de APR para este tipo de catalizadores.

Tabla 4.10 Experimentos realizados con glicerina. Estudio de modificadores del soporte para el catalizador coprecipitado 28Ni/Al

Experimento	Catalizador	T _{calcinación} (°C)	Relación molar X/Al (X:Mg, Ti, La)	Condiciones experimentales
Gly 3	Ni/Al	750	-	T _{reac} = 227 °C 33 bar 5% glicerina W/m = 20 (g cat · min/ g orgánico) WHSV = 3 h ⁻¹
Gly 29	Ni/Al-Mg		0,26	
Gly 30	Ni/Al-Ti		0,15	
Gly 31	Ni/Al-La		0,04	

Todos los experimentos que se muestran en la Tabla 4.10 se han realizado empleando una temperatura de reacción de 227 °C, una presión en el sistema de 33 bar y una alimentación de glicerina al 5% en peso, así como una relación W/m de 20 g cat. min/g glicerina y un caudal de alimentación de 1 mL/min. En el experimento Gly3 se empleó un catalizador Ni/Al coprecipitado, denominado en este caso 28Ni/Al y también *catalizador de referencia*, con un porcentaje atómico relativo de níquel del 28% Ni/(Ni+Al) y calcinado a 750 °C. Los experimentos Gly29 a Gly31 se ha estudiado la influencia de añadir un modificador del soporte al catalizador de referencia 28Ni/Al.

Tabla 4.11 Experimentos realizados con glicerina. Estudio de distintos promotores de la fase activa para el catalizador Ni/Al-Mg

Experimento	Catalizador	Relación molar X/Ni (X: Ce, Cu, Co, Pt, Sn)	T _{calcinación} (°C)	Condiciones experimentales
Gly 29	Ni/Al-Mg	-	750	T _{reac} = 227 °C 33 bar 5% glicerina W/m = 20 (g cat · min/ g orgánico) WHSV = 3 h ⁻¹
Gly 32	Ni-Co/Al-Mg	0,05		
Gly 33	Ni-Cu/Al-Mg	0,03		
Gly 34	Ni-Ce/Al-Mg	0,1		
Gly 35	Ni-Pt/Al-Mg	0,01		
Gly 36	Ni-Sn/Al-Mg	0,11		

Todos los experimentos que se muestran en la Tabla 4.11 se han realizado empleando una temperatura de reacción de 227 °C, una presión de 33 bar y una alimentación de glicerina al 5% en peso, así como una relación W/m de 20 g cat. min/g glicerina y un caudal en la alimentación de 1 mL/min. En el experimento Gly29 se empleó

un catalizador Ni/Al coprecipitado modificado con magnesio, denominado en este caso Ni/AlMg y también *catalizador de referencia*. Los experimentos Gly32 a Gly36 se ha estudiado la influencia de añadir pequeñas cantidades de promotor a la fase activa del catalizador de referencia Ni/AlMg.

Tabla 4.12 Experimentos realizados con glicerina. Estudio de catalizadores impregnados con distintos soportes

Experimento	Catalizador	T _{calcinación} (°C)	T _{reducción} (°C)	Carga Metálica	Condiciones experimentales			
Gly 37	Pt/Al ₂ O ₃	260	260	3%	$T_{reac} = 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 33 bar 5% glicerina $W/m = 20\text{ (g cat} \cdot \text{min/g orgánico)}$ $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$			
Gly 38	Ni/Al ₂ O ₃	750	650	10%				
Gly 39	Ni/MgO	750						
Gly 40	Ni/MgO	750	750					
Gly 41	Ni/La ₂ O ₃	750	650					
Gly 42	Ni/TiO ₂	750						
Gly 43	Ni/TiO ₂	650						

Todos los experimentos que se muestran en la Tabla 4.12 se han realizado empleando una temperatura de reacción de 227 °C, una presión de 33 bar y una alimentación de glicerina al 5% en peso, así como una relación W/m de 20 g cat. min/g glicerina y un caudal en la alimentación de 1 mL/min. Los experimentos Gly37 y Gly38 se realizaron con un catalizador impregnado sobre γ -Al₂O₃ con dos tipos distintos de fase activa, la primera con platino que corresponde a un contenido nominal del 3% en peso y el segundo con níquel cuyo contenido nominal es del 10% en peso. Los experimentos Gly39 a Gly41 se emplearon distintos tipos de soporte (MgO, La₂O₃ y TiO₂) con el mismo contenido nominal en todos ellos de níquel del 10% con la finalidad de estudiar como afecta el tipo de soporte sobre el proceso de APR. Por último, el experimento Gly42 se empleó el soporte TiO₂ y un contenido nominal en níquel del 10%, al igual que el experimento Gly41, modificando la temperatura a la que se llevó a cabo la calcinación del catalizador, 650 °C.

4.6.3 Reformado catalítico en fase acuosa de una corriente residual de glicerina procedente de la fabricación del biodiésel (bio-glicerina)

En la Tabla 4.13 se muestran los experimentos realizados con bio-glicerina, glicerina purificada, subproducto de la producción del biodiésel, que se han nombrado como Bio-gly#. Se ha estudiado la influencia de la concentración de la disolución alimentada realizando los experimentos Bio-gly1 a Bio-gly3, variando este factor entre el 2

y el 10% en peso de glicerina y usando el catalizador 28Ni/Al. También se ha estudiado el contenido de níquel del catalizador coprecipitado en los experimentos Bio-gly2 y Bio-gly4. Por último, se ha investigado, realizando los experimentos Bio-gly5 a Bio-gly8, el efecto sobre la modificación de la fase activa del catalizador Ni/AlMg con Co, Pt y Sn. Todos estos experimentos se han realizado empleando una temperatura de reacción de 227 °C, una presión de 33 bar, una relación W/m de 20 g cat. min/g glicerina y un caudal de alimentación de 1 mL/min.

Tabla 4.13 Experimentos realizados con bio-glicerina. Efecto de la concentración de la alimentación, de la relación molar Ni/Al y de añadir promotores a la fase activa al catalizador Ni/AlMg

Experimento	% glicerina	Condiciones experimentales	
Bio-gly 1	2	$T_{reac} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ 33 bar 28Ni/Al $T_{calc} = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$ $W/m = 17,8 \text{ g cat} \cdot \text{min} / \text{g orgánicos}$ $WHSV = 3 \text{ h}^{-1}$	
Bio-gly 2	5		
Bio-gly 3	10		
Experimento	Catalizador	$T_{calcinación} (^\circ\text{C})$	Condiciones experimentales
Bio-gly 2	28Ni/Al	750	$T_{reac} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ 33 bar 5% glicerina $W/m = 17,8 \text{ g cat} \cdot \text{min} / \text{g orgánicos}$ $WHSV = 3 \text{ h}^{-1}$
Bio-gly 4	41Ni/Al		
Experimento	Catalizador	$T_{calcinación} (^\circ\text{C})$	Condiciones experimentales
Bio-gly 5	Ni/AlMg	750	$T_{reac} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ 33 bar 5% glicerina $W/m = 17,8 \text{ g cat} \cdot \text{min} / \text{g orgánicos}$ $WHSV = 3 \text{ h}^{-1}$
Bio-gly 6	NiCo/AlMg		
Bio-gly 7	NiSn/AlMg		
Bio-gly 8	NiPt/AlMg	500	

4.6.4 Propuesta del mecanismo de reacción en el reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina

En la Tabla 4.14 se muestran los experimentos realizados para conocer y comprender detalladamente el mecanismo del proceso de APR para moléculas con uno o varios grupos alcoholes en su estructura, como la glicerina. Todos estos experimentos se han realizado empleando una temperatura de reacción de 227 °C, una presión de 33 bar y una alimentación de disolución orgánica al 5% en peso, así como una relación W/m de 20 g cat. min/g orgánico, un caudal de alimentación de 1 mL/min y usando el catalizador 28Ni/Al.

Tabla 4.14 Experimentos realizados para el estudio del mecanismo de reacción del proceso APR de polialcoholes

Experimento	Catalizador	T _{calcinación} (°C)	Condiciones experimentales
Gly 3	28Ni/Al	750	T _{reac} = 227 °C
Ethy 9			33 bar
HAc 1			5% orgánico
Acetol 1			W/m = 20 g cat · min/ g orgánico
Propylen 1			WHSV = 3 h ⁻¹

CAPÍTULO 5

Mecanismo de reacción en el reformado en fase acuosa de glicerina

5.1 Introducción	133
5.2 Mecanismo de reacción propuesto para el proceso de reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina.....	134
5.2.1 Ruta I: Formación de productos vía deshidrogenación de la molécula de glicerina a gliceraldehído.....	135
5.2.2 Ruta II: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo terminal de la molécula de glicerina	141
5.2.3 Ruta III: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo central de la molécula de glicerina	145
5.3 Experimentación realizada para establecer el mecanismo de reacción	147
5.3.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso	147
5.3.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	152
5.4 Resumen y discusión	157

5. MECANISMO DE REACCIÓN EN EL REFORMADO EN FASE ACUOSA DE LA MOLÉCULA DE GLICERINA

5.1 Introducción

En los últimos años se ha experimentado un acusado incremento en la producción de biodiesel a nivel mundial ocasionando un gran superávit de glicerina como subproducto principal en este proceso. Este exceso de glicerina ha motivado la búsqueda de nuevas aplicaciones que lo transformen en productos valiosos. La transformación de glicerina en productos químicos de valor añadido ha surgido recientemente debido, en principio, a su estructura, propiedades y sobre todo a su elevada disponibilidad. La conversión catalítica de la glicerina en productos químicos básicos incluye diferentes vías de reacción como la oxidación, hidrogenólisis, deshidratación, hidrodesoxigenación estando íntimamente relacionado con el tipo de proceso como puede ser pirólisis, gasificación, reformado con vapor, reformado en fase acuosa. El reformado en fase acuosa ligado a la reacción de hidrodesoxigenación es una de las rutas actualmente en desarrollo para conseguir productos oxigenados líquidos, los cuales dependiendo de su naturaleza, pueden valorarse como fuentes de obtención de biocombustibles a través de la eliminación selectiva de oxígeno de determinados derivados de la biomasa (Li y cols., 2010). Diversas vías de investigación se están iniciando en este campo con distintas biomasas como pueden ser azúcares (sorbitol, fructosa, xilosa), bio-aceites, e incluso lignina, abriendo paso a una gran cantidad de productos donde se incluyen alcoholes, cetonas, éteres cílicos, alcanos de cadena larga (C5, C6) que podrían ser usados en la gasolina o productos aromáticos empleando como catalizadores distintos tipos de zeolitas (Li y cols., 2010; Shabaker y cols., 2004; Corma y cols., 2007; Weingarten y cols., 2010; Jiang y cols., 2012).

Este capítulo tiene el propósito de estudiar las reacciones químicas involucradas en el proceso de reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina, que incluyen productos detectados ya sean primarios o secundarios, así como intermedios de reacción de carácter inestable o altamente reactivo. Con esta finalidad se han identificado los intermedios claves de las principales reacciones del proceso observándose que la fragmentación de los enlaces C-C se produce en los sitios activos del metal del catalizador, principalmente mediante dos vías de reacción bien por descarbonilación, o a través de una reacción retro-aldólica (Li y cols., 2010; Wawrzetz y cols., 2010). Por otro lado, la ruptura del enlace C-O transcurre en los sitios ácidos del catalizador mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación en su

mayoría (Gandarias y cols., 2010). Este estudio tiene el objetivo de proponer el mecanismo de reacción. Para ello, se han realizado experimentos de APR con glicerina y otros productos líquidos detectados en los análisis (etilenglicol, acetol, 1,2-propanodiol y ácido acético) para conocer su conversión y selectividad a los productos formados en fase gas y fase líquida. Con la información obtenida en estos experimentos junto con la consulta de la bibliografía existente en este campo se ha propuesto el mecanismo de reacción.

Las reacciones que se desarrollan mediante la ruptura del enlace C-C generan, en gran parte, productos gaseosos como H_2 , CO, CO_2 y CH_4 como se discutirá más adelante, también se obtienen productos líquidos siendo éstos moléculas de menor número de átomos de carbono como el etilenglicol, metanol, etanol o incluso acetaldehído. Por otro lado, a través de la fragmentación del enlace C-O, se obtienen otros productos químicos como acetol y etano a través de la deshidratación de estos hidrocarburos oxigenados, y ácido acético y propanoico mediante reacciones de oxidación. También pueden tener lugar reacciones de hidrogenólisis tanto en enlaces C=O como en enlaces C=C, con la hidrogenación de los enlaces C=O se obtiene principalmente 1,2-propanodiol y mediante la hidrogenación de enlaces C=C se produce propano.

5.2 Mecanismo de reacción propuesto para el proceso de reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina

El mecanismo de reacción de reformado en fase acuosa de la glicerina está basado en parte del trabajo realizado por Wawrzetz y cols., (2010) sobre el que se han introducido reacciones adicionales y nuevos mecanismos de reacción. El mecanismo propuesto consta de tres rutas principales:

- Ruta I: Formación de productos vía deshidrogenación de la molécula de glicerina a gliceraldehído.
- Ruta II: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo terminal de la molécula de glicerina a acetol.
- Ruta III: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo central de la molécula de glicerina a 3-hidroxipropanal.

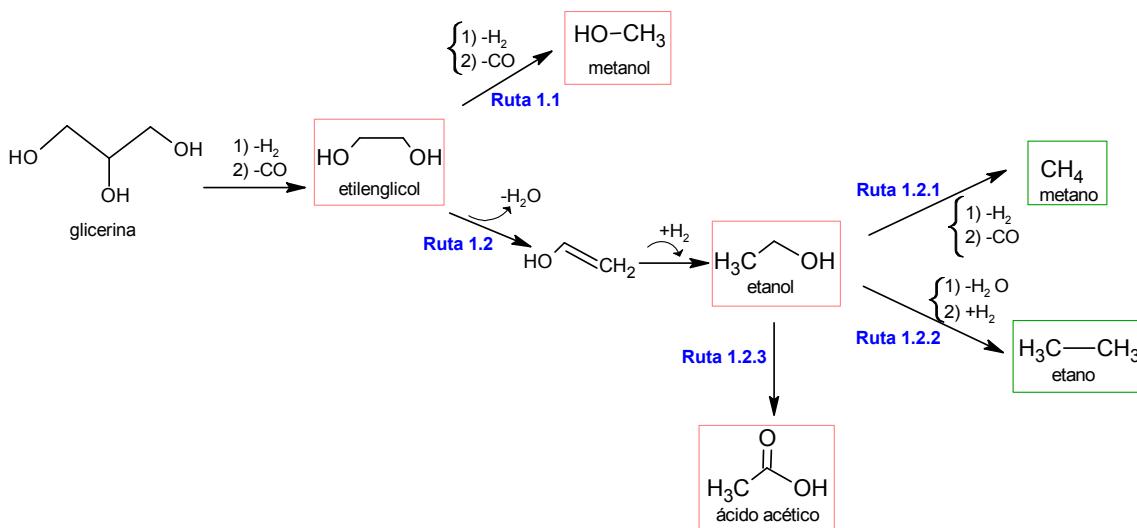
La composición de los productos líquidos obtenidos en el reformado en fase acuosa se analizó después de finalizar la reacción, por lo que varios intermedios de reacción no se han detectado, ni se ha podido observar su evolución con el tiempo, de manera que se

desconoce si se produce desactivación del catalizador que influya sobre estos productos líquidos. Los principales productos de la fase líquida identificados y cuantificados son acetaldehído, acetona, metanol, etanol, acetol, ácido acético, ácido propanoico, 1,2-propanodiol, etilenglicol. Por otro lado, la distribución de los productos gaseosos obtenidos en el reformado en fase acuosa se analizó de manera continua pudiendo observar la evolución de los mismos con el tiempo como se muestra en las figuras donde se representa los rendimientos de los gases obtenidos. H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 son los productos de la reacción identificados y cuantificados en la fase gas del proceso. Los mecanismos mostrados a continuación se plantearon en el tramo final de esta Tesis, a pesar de esto para obtener una mejor visión del proceso se plantean al principio de la misma.

5.2.1 Ruta I: Formación de productos vía deshidrogenación de la molécula de glicerina a gliceraldehído

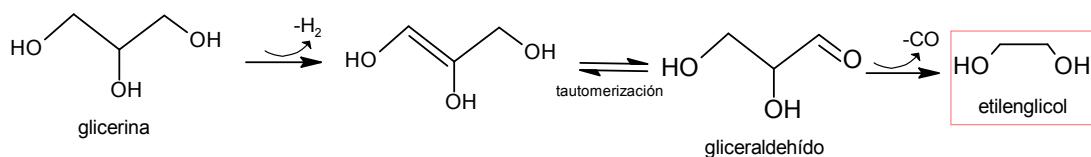
En el Esquema 5.1 se plantea, de manera general, la primera ruta posible en el proceso de reformado en fase acuosa de la glicerina. La reacción de craqueo catalítico de la molécula de glicerina, origina la formación de una molécula de etilenglicol mediante una deshidrogenación/descarbonilación, junto con los gases que esta reacción genera (H_2 y CO). Esta ruta tiene como intermedio el gliceraldehído, según se presenta en el Esquema 5.2. A su vez el etilenglicol formado es susceptible a craquearse nuevamente originando dos posibles vías, ruta 1.1 dando lugar al metanol, o bien ruta 1.2 produciéndose el etanol. El etanol asimismo puede dar lugar a tres rutas formándose metano (ruta 1.2.1), etano (ruta 1.2.2) o ácido acético (ruta 1.2.3).

RUTA I: DESHIDROGENACIÓN A GLICERALDEHÍDO



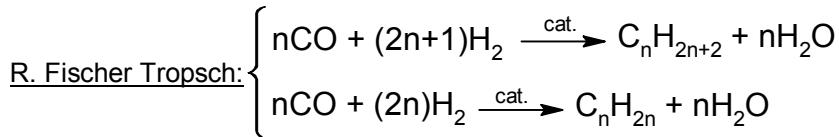
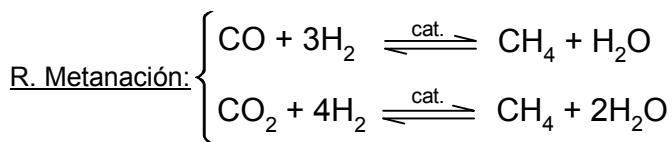
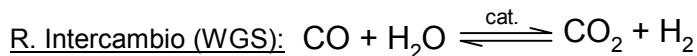
Esquema 5.1 Ruta I en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina

El craqueo de estos alcoholes en fase acuosa transcurre mediante una reacción de tipo bifuncional sobre la superficie del catalizador actuando tanto el metal como el soporte donde intervienen sus características ácido-base (Li y Huber 2010). Esta ruta se basa en la fragmentación de los enlaces C-C de la glicerina, que transcurre a través de la descarbonilación de la glicerina e igualmente de los posteriores alcoholes que se van generando (etilenglicol, etanol). La rotura del enlace C-C por descarbonilación se desarrolla a través de tres etapas principalmente: (1) adsorción de los átomos de carbono del alcohol en los sitios activos del metal del catalizador produciéndose la rotura de sus enlaces C-H, (2) desprendimiento de una molécula de hidrógeno y la formación del correspondiente aldehído, (3) división del enlace C-C liberándose una molécula de CO (Huber y Dumesic 2006).



Esquema 5.2 Reacción detallada de la obtención de etilenglicol

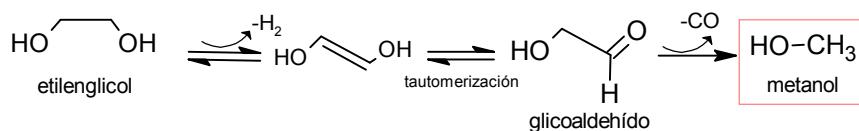
En el Esquema 5.2 se representa las etapas que se producen en la deshidrogenación/descarbonilación de la glicerina de manera detallada, para la obtención de la molécula de etilenglicol. La descarbonilación sucede por la división del enlace C-C de un aldehído sobre la superficie metálica del catalizador formándose CO. En el caso del etilenglicol el intermedio en esta reacción es la molécula de gliceraldehído, generado por la deshidrogenación del alcohol del que provenía (glicerina), este producto no ha sido detectado en los análisis realizados, así como tampoco se han cuantificado grandes cantidades de moléculas con grupo aldehído ya que son especies muy reactivas y conforme se van generando lo más probable es que sufran cualquier otra hidrogenación o descarbonilación. Este intermedio, gliceraldehído, ha sido identificado en diversos trabajos por distintos autores (Maris y Davis 2007; Roy y cols., 2010; Montassier y cols. 1988) sin embargo, el mecanismo propuesto por Montassier y cols., (1988) radica en que la fragmentación del enlace C-C se produce a través de una reacción retro-aldólica dado lugar a una molécula de etilenglicol y otra de metanol, si bien el proceso llevado a cabo por dicho autor es una hidrogenólisis a 240 °C y 3 MPa de presión con hidrógeno empleando un catalizador básico.



Esquema 5.3 Reacciones que transcurren en fase gas simultáneamente con las reacciones de la fase líquida

En la Ruta I (Esquema 5.1) se observa el desprendimiento simultáneo de los gases H_2 y CO debido al craqueo de la glicerina. Como consecuencia de las condiciones experimentales utilizadas para este proceso, el H_2 y el CO que se obtiene en el craqueo catalítico pueden reaccionar en mayor o menor medida, dependiendo del catalizador empleado en el proceso. Las reacciones que pueden tener lugar son la reacción de intercambio (water gas shift; WGS) del CO por la presencia de agua en el medio (Esquema 5.3). Esta reacción se encuentra favorecida a bajas temperaturas, debido a que las pequeñas concentraciones de CO analizado indican que la reacción WGS se halla muy desplazada hacia la formación de H_2 y CO_2 por el equilibrio termodinámico (Cruz y cols., 2008). También pueden tener lugar reacciones de metanación (Esquema 5.3) tanto del CO , como del CO_2 formado a partir de la reacción WGS, debido a que estas reacciones se encuentran favorecidas termodinámicamente a bajas temperaturas como las empleadas en este trabajo (Luo y cols., 2007), así como reacciones de Fischer Tropsch (Esquema 5.3) donde se obtienen alkanos ligeros como el etano y el propano.

Ruta 1.1: Obtención molécula metanol

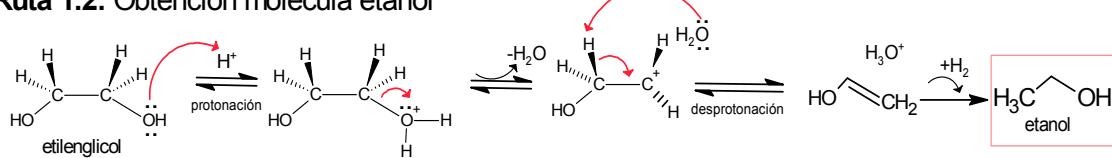


Esquema 5.4 Reacción detallada de la obtención del metanol

En el Esquema 5.4 se representa detalladamente la reacción de deshidrogenación/descarbonilación de la molécula de etilenglicol generada a raíz del craqueo de la glicerina. La deshidrogenación del etilenglicol se lleva a cabo como una reacción de eliminación dando lugar a un alqueno con dos grupos alcohol, esta molécula se estabiliza a través de una

tautomerización ceto-enólica generando una molécula con un grupo aldehído, en este caso se trata del glicoaldehído, ya que se trata de un equilibrio con predominio de la forma ceto. La descarbonilación tiene lugar a través de la fragmentación del enlace C-C del glicoaldehído sobre la superficie metálica del catalizador formándose la molécula gaseosa CO y el producto líquido metanol.

Ruta 1.2: Obtención molécula etanol



Esquema 5.5 Reacción detallada de la obtención de etanol

En el Esquema 5.5 se analiza detalladamente la reacción que experimenta el etilenglicol para dar lugar a la molécula de etanol mediante una deshidratación/hidrogenación. La deshidratación se realiza mediante la protonación de uno de los grupos hidroxilo del etilenglicol por acción de un ácido. La molécula de agua se pierde produciéndose un carbocatión, además el agua puede actuar como base y extraer a su vez un protón a partir del alcohol para obtener un alqueno (Vollhardt y Schore 1996). El ácido necesario para que tenga lugar esta reacción se encuentra en el soporte del catalizador, γ -Al₂O₃, cuya superficie se recubre de moléculas de agua adsorbidas, debido a las condiciones de trabajo utilizadas, quedando grupos -OH superficiales que actúan como ácidos débiles de Brönsted. A temperaturas por encima de 150 °C estos grupos -OH se condensan liberando moléculas de agua y generando posiciones Al³⁺ que actúan como ácidos de Lewis y posiciones O²⁻ con propiedades básicas de Lewis. Estos ácidos y bases superficiales son muy activos en reacciones catalíticas como la deshidratación de alcoholes e isomerizaciones de alquenos (Shriver y cols., 1998).

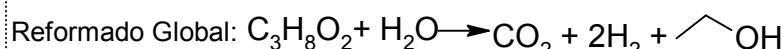
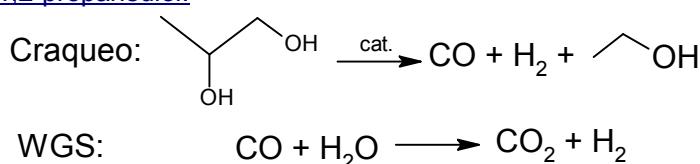
Una vez formado el etanol mediante la reacción mostrada en el Esquema 5.5, éste puede experimentar un craqueo catalítico que no de lugar únicamente los gases CO e H₂ debido a la fragmentación de los enlaces C-C como cabe esperar en los compuestos oxigenados donde la relación C:O es 1:1 (Esquema 5.6). En el caso del etanol la reacción de craqueo catalítico genera además de H₂ y CO otra molécula, el metano. Comas y cols., (2004) propusieron la misma vía de reacción, según su estudio en el reformado de etanol con vapor de agua a 300 °C, éste se descompone obteniéndose la misma selectividad de CO y CH₄ lo que sugiere que la descomposición del etanol a CO, CH₄ e H₂ es la reacción principal a esta temperatura. En su estudio al aumentar la temperatura de reacción a 500 °C

observaron que se producía la reacción de reformado catalítico del metano ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) cambiando de esta manera la reacción global de la reacción ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$) sin embargo, debido a la temperatura de trabajo en APR este tipo de reacción no tiene lugar en el proceso. Otra molécula donde también se ha observado este hecho en el reformado en fase acuosa es el 1,2-propanodiol dando lugar a una molécula de etanol, además del H_2 y el CO esperado en el craqueo catalítico, lo cual queda corroborado por el análisis de los líquidos recogidos después de la reacción donde el producto mayoritario obtenido es el etanol (Figura 5.4). El acetol mediante los resultados obtenidos puede considerarse que también experimenta la formación de otra molécula adicional, el acetaldehído, a parte de H_2 y CO cuando se produce su craqueo. Este hecho se basa en que es la molécula con mayor rendimiento a acetaldehído (0,0005 g AcO/ g Ethy; 0,0072 g AcO/ g AcOH; 0,0033 g AcO/ g Pr2OH; 0,0008 g AcO/ g HAc; 0,0017 g AcO/ g Gly) y la que más ácido acético genera a partir de este producto.

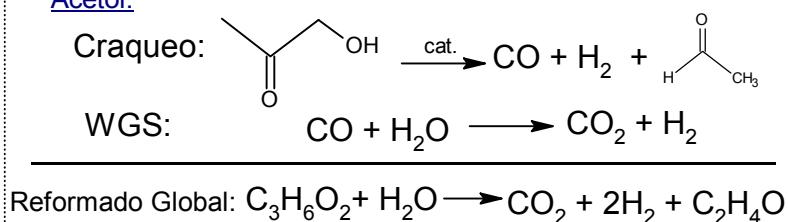
Reformado fase líquida:



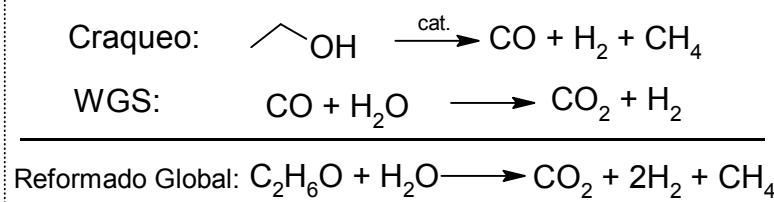
1,2-propanodiol:



Acetol:



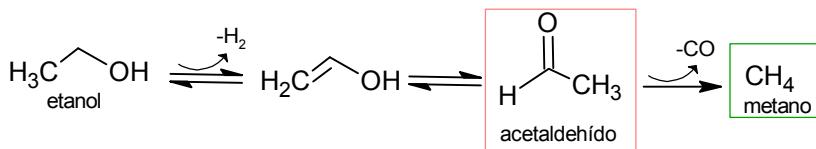
Etanol:



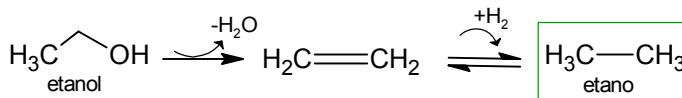
Esquema 5.6 Reacción neta de la fase gaseosa de los principales compuestos oxigenados empleados

En el Esquema 5.7 se representa con mayor detalle las rutas 1.2.1 y 1.2.2, mediante las cuales se obtiene metano y etano a partir de vías alternativas a la metanación de CO y CO₂ y a las reacciones de Fischer Tropsch (Esquema 5.3). A través de la ruta 1.2.1 se plantea una reacción de craqueo catalítico partiendo del etanol obtenido en la deshidratación/hidrogenación del etilenglicol. Nuevamente, al tratarse de una reacción de craqueo se forma un aldehído como intermedio de reacción, siendo en este caso una molécula de acetaldehído, la cual experimenta una descarbonilación dando lugar esta vez a una molécula gaseosa de metano. Por otro lado, en la ruta 1.2.2 se plantea la obtención de una molécula de etano mediante una eliminación por deshidratación del grupo hidroxilo del etanol, formándose etileno el cual no fue detectado mediante el análisis de la corriente gaseosa, por lo que se deduce que debido al hidrógeno que se encuentra en el medio de reacción, éste sufre una hidrogenación dando lugar a la molécula de etano.

Ruta 1.2.1: Obtención molécula metano



Ruta 1.2.2: Obtención molécula etano

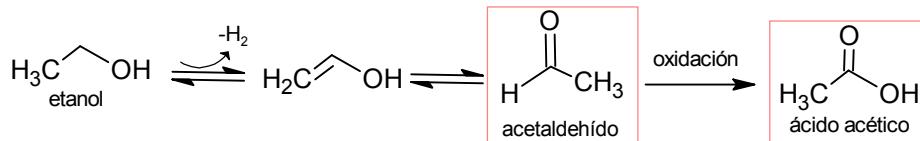


Esquema 5.7 Reacciones del etanol como intermedio de reacción en la producción de otros productos gaseosos

En el Esquema 5.8 se plantea el mecanismo más probable que tiene lugar en la producción de la molécula de ácido acético a través de la ruta 1.2.3 partiendo de la molécula de etanol. Este mecanismo es el resultado del estudio y análisis de los líquidos recogidos en dos ensayos llevados a cabo con alimentaciones de etilenglicol y el propio ácido acético al 5% en peso, representados en la Figura 5.4 (analizada en la sección 5.3.2 de este capítulo). De nuevo el intermedio de reacción es el acetaldehído, por lo general, los aldehídos son más reactivos que las cetonas por razones tanto estéricas como electrónicas. Estéricamente, la existencia de un solo sustituyente enlazado al carbono del C=O se traduce en que un nucleófilo atacante se puede aproximar con mayor facilidad a un aldehído que a una cetona. Electrónicamente, es debido a la mayor polarización del grupo carbonilo del aldehído ya que posee un grupo alquilo estabilizando la carga positiva parcial sobre el carbono carbonílico en lugar de dos (McFurry y cols., 2008). La reacción de oxidación del aldehído

a un grupo carboxílico se propone mediante la reacción de Cannizzaro, explicada en el apartado 5.2.3 de este capítulo.

Ruta 1.2.3: Obtención molécula ácido acético

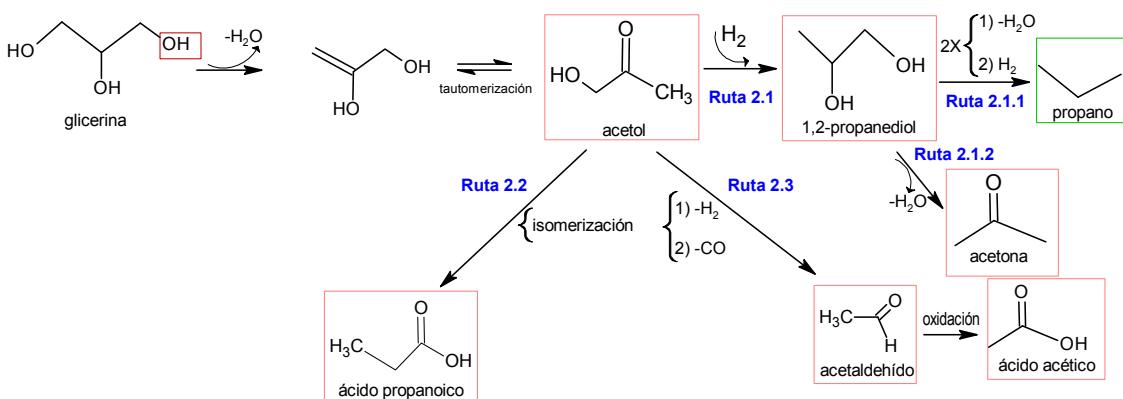


Esquema 5.8 Esquema de reacción del etanol como intermediario de reacción en la producción de otros productos líquidos

5.2.2 Ruta II: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo terminal de la molécula de glicerina

En el Esquema 5.9 se propone la Ruta II que previsiblemente puede llegar a tener lugar en el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina, la deshidratación del grupo hidroxilo terminal de la molécula de glicerina mediante la fragmentación del enlace C-O originando mayoritariamente la molécula de acetol, intermedio de reacción muy importante en este proceso ya que a partir de él se obtiene el producto 1,2-propanodiol con elevadas aplicaciones en la industria y mediante el cual se logra la revalorización de la glicerina. El acetol puede dar lugar a tres tipos de rutas (2.1, 2.2 y 2.3) con la formación de distintos productos.

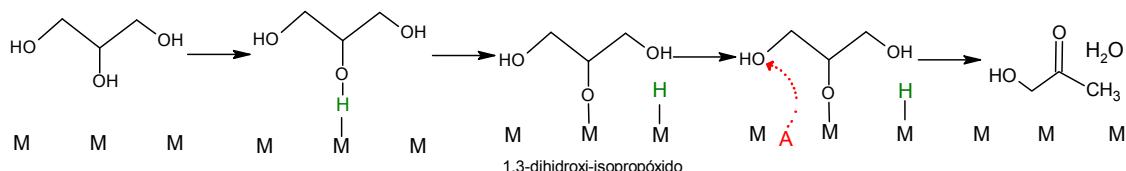
RUTA II: DESHIDRATACIÓN -OH TERMINAL DE LA GLICERINA



Esquema 5.9 Ruta II en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina

El Esquema 5.10 muestra una adaptación del mecanismo propuesto en el trabajo realizado por Gandarias y cols., (2011) en el que se sugiere que la rotura del enlace C-O producida por la deshidratación de la glicerina se desarrolla mediante dos etapas: En el primer paso se produce la creación de un intermedio 1,3-dihidroxi-isopropóxido mediante la adsorción del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo central de la molécula de glicerina sobre

la fase activa del catalizador, formándose a su vez un hidruro metálico con el átomo de hidrógeno que proviene de dicho grupo hidroxi. En el paso final se produce un ataque de los sitios ácidos del catalizador, provenientes principalmente del soporte, sobre el 1,3-dihidroxi-isopropóxido produciéndose la liberación de un radical OH del carbono primario de la glicerina generándose la molécula de acetol, con la consiguiente formación de una molécula de agua.



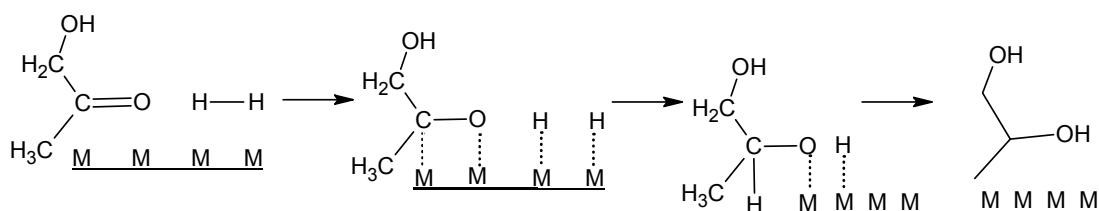
Esquema 5.10 Mecanismo propuesto por Gandarias y cols., (2011) para la rotura del enlace C-O en la deshidratación de la glicerina hacia acetol (donde M: metal de la fase activa; A: sitio ácido)

En el Esquema 5.11 se muestra la ruta 2.1 completa una vez formada la molécula de acetol y las rutas secundarias que se derivan de ella (ruta 2.1.1 y 2.1.2). En esta ruta se lleva a cabo la hidrogenación del acetol dando lugar al producto 1,2-propanodiol, se trata de una hidrogenación catalítica heterogénea. Este tipo de hidrogenación se produce en la superficie del metal activo y puede afectar tanto a enlaces C=O como a enlaces C=C (Li y Huber 2010). La hidrogenación del grupo carbonilo del acetol transcurre a través de dos etapas: En la primera el H₂ se adsorbe sobre la superficie del metal del catalizador, posteriormente se rompen los enlaces σ del hidrógeno y se forman enlaces H-metal. En una segunda etapa se adsorbe el enlace C-O en la superficie del metal y su orbital π interactúa con los orbitales vacíos del metal, es entonces cuando el grupo C-O adsorbido colisiona con el hidruro metálico produciéndose la hidrogenación del enlace C=O.

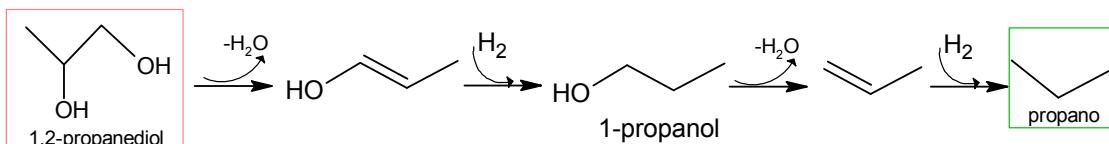
Una parte del 1,2-propanodiol formado evoluciona a otra clase de productos, bien a propano (ruta 2.1.1), o a acetona (ruta 2.1.2). En la ruta 2.1.1 se produce la deshidratación del grupo -OH del carbono central del 1,2-propanodiol, mediante un mecanismo similar a la deshidratación de la molécula de glicerina, continuando con una hidrogenación catalítica para dar lugar a 1-propanol, dicha molécula no ha sido detectada en los análisis realizados indicando su evolución nuevamente a través de otro proceso de deshidratación/hidrogenación para obtener finalmente una molécula de propano. En la ruta 2.1.2 se produce una deshidratación, pero esta vez se trata del grupo -OH del carbono terminal del 1,2-propanodiol dando lugar a una molécula de acetona la cual se ha obtenido en cantidades muy pequeñas. La única alimentación en la que se obtuvieron rendimientos

similares a los de otros productos secundarios como éste fue con el acetol (0,0052 g acetona/g acetol alimentado; 0,0072 g acetaldehído/ g acetol alimentado) debido seguramente a la elevada selectividad hacia el producto 1,2-propanodiol. El trabajo llevado a cabo por Wawrzetz y cols., (2010) muestra como la deshidrogenación del compuesto 2-propanol utilizando unas condiciones de 200 °C, 20 bar y empleando un catalizador Pt/Al₂O₃ da lugar a elevados rendimientos de acetona. El hecho de que la acetona sea el producto principal indica que el catalizador no es capaz de fragmentar enlaces C-C ó C-O en estas condiciones por lo que se evidencia la ausencia de la hidrogenólisis del enlace C-O en un alcohol secundario. En este proceso (APR) es deseable hallar un catalizador metálico que posea una elevada actividad para hidrogenar enlaces C=O y C=C y de esta manera evitar en lo posible la rotura del enlace C-C si se desea obtener una alta producción de líquidos valiosos como el 1,2-propanodiol.

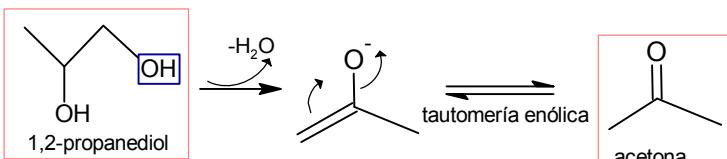
RUTA 2.1: HIDROGENACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ACETOL



Ruta 2.1.1: Obtención molécula propano



Ruta 2.1.2: Obtención molécula acetona

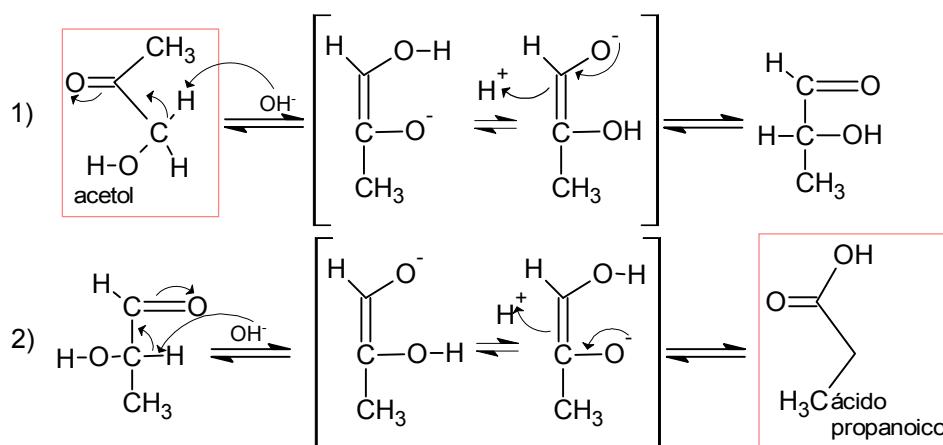


Esquema 5.11 Ruta 2.1: Hidrogenólisis de la molécula de acetol (donde M es el metal de la fase activa). Esquema de reacción del 1,2-propanodiol como intermedio de reacción en la producción de otros productos (Rutas 2.1.1 y 2.1.2)

En el Esquema 5.12 se muestra la ruta 2.2 la cual deriva hacia la formación de la molécula de ácido propanoico a través de una doble isomerización cetosa-aldosa (Voet 2010). Esta isomerización comprende el intercambio molecular de un átomo de hidrógeno para cambiar la localización de un doble enlace. Mediante este mecanismo un protón se elimina a partir de un átomo de carbono y se adiciona a otro. Se trata de una reacción de

catálisis básica lo cual es proporcionado por el medio en el que transcurre la reacción, ya que el soporte de este catalizador (28Ni/Al) una vez se lleva a cabo la reacción se transforma en una nueva estructura llamada bohemita (AlOOH) la cual contiene tanto sitios básicos como ácidos que actúan como un intercambiador de aniones débiles. El mayor rendimiento a ácido propanoico se ha obtenido alimentando al reactor una disolución de acetol (0,0023 g /g acetol; 0,0007 g /g HAc) por lo que se estimó oportuno que fuera a partir de esta molécula a través de la cual se transformara en ácido propanoico como subproducto del proceso.

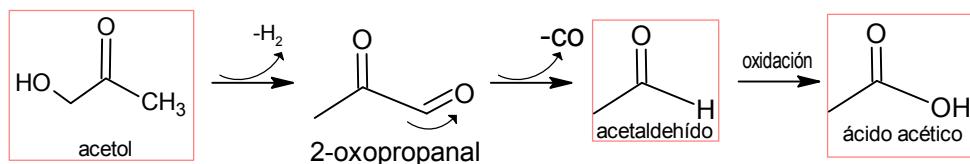
RUTA 2.2: ISOMERIZACIÓN CETOSA-ALDOSA

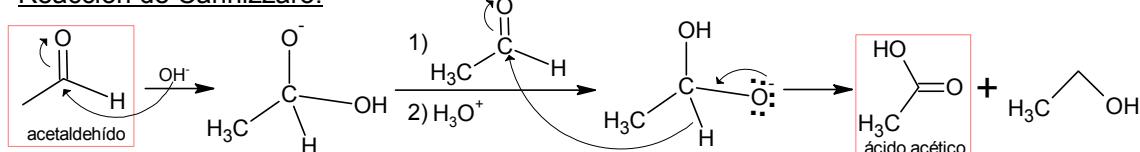


Esquema 5.12 Ruta 2.2: Isomerización de la molécula de acetol y su mecanismo en la obtención de ácido propanoico

En el Esquema 5.13 se representa la ruta 2.3 donde se produce el craqueo catalítico de la molécula de acetol. En la primera etapa se produce la deshidrogenación del acetol originando un intermediario de reacción, 2-oxopropanal, molécula con al menos un grupo aldehído como se especifica a lo largo de este capítulo para este tipo de reacciones al igual que sucede en el caso del craqueo de la glicerina en el cual se obtiene gliceraldehído antes de transformarse en etilenglicol mediante una descarbonilación. A continuación se produce la rotura del enlace C-C mediante la descarbonilación del intermediario de reacción, formándose una molécula de acetaldehído. El acetaldehído es una molécula muy reactiva y puede oxidarse debido a las condiciones existentes en el medio de reacción dando lugar a una molécula de ácido acético mediante la reacción de Cannizzaro.

RUTA 2.3: DESHIDROGENACIÓN MOLÉCULA ACETOL



Reacción de Cannizzaro:

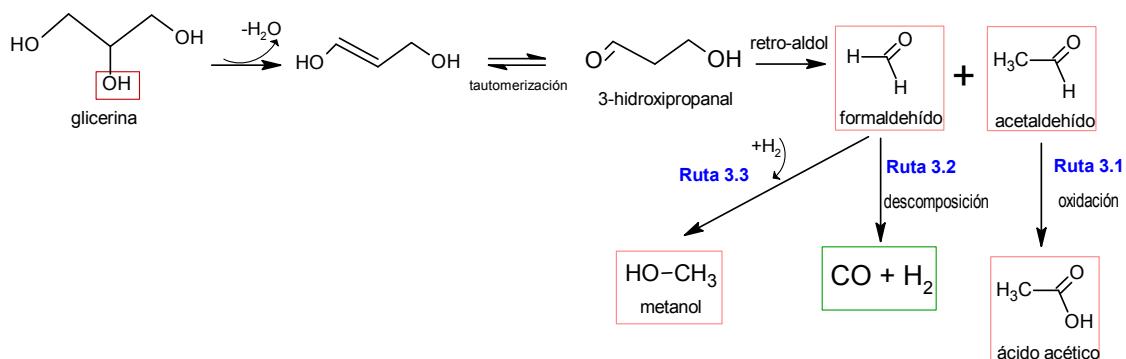
Esquema 5.13 Ruta 2.3: Craqueo de la molécula de acetol. Mecanismo de la reacción de Cannizzaro del acetaldehído

La reacción de Cannizzaro se efectúa por adición nucleófila de un grupo OH^- a un aldehído para generar un intermedió tetraédrico, que expulsa un ion hidruro como grupo saliente. Una segunda molécula de aldehído (acetaldehído) acepta dicho ion en una segunda etapa de adición nucleofílica (McFurry y cols., 2008). El resultado global es una oxidación y una reducción de manera simultánea (reacción de desproporcionación). Una molécula de aldehído sufre una sustitución de H^- por OH^- y, por consiguiente, se oxida mientras que la segunda molécula de aldehído sufre una adición de H^- , por lo que se reduce a alcohol, en este caso etanol.

5.2.3 Ruta III: Formación de productos vía deshidratación del grupo hidroxilo central de la molécula de glicerina

En el Esquema 5.14 se propone la posible Ruta III para el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina, la deshidratación del grupo hidroxilo central de la molécula de glicerina mediante la fragmentación del enlace C-O originando un intermedió de reacción muy inestable (3-hidroxipropanal). Dicho intermedió experimenta a su vez una rotura en el enlace C-C a través de una reacción retro-aldólica (Tsukuda y cols., 2007; Li y Huber 2010). Por medio de esta reacción se obtienen como productos acetaldehído y formaldehído.

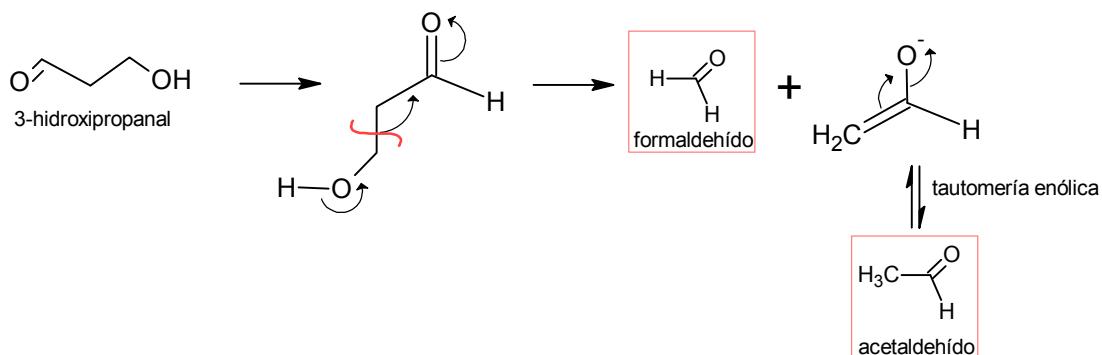
RUTA III: DESHIDRATACIÓN -OH CENTRAL DE LA GLICERINA



Esquema 5.14 Ruta III en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina

En los análisis realizados no se ha detectado formaldehído, seguramente debido a su elevada inestabilidad y alta reactividad. El formaldehído puede dar lugar a dos posibles rutas (ruta 3.2 y 3.3). En la ruta 3.2 se descompone por las condiciones del medio de reacción generando una molécula de hidrógeno y otra de monóxido de carbono. Por otro lado, en la ruta 3.3 se produciría la hidrogenación obteniéndose una molécula de MeOH. El acetaldehído también puede dar lugar a la ruta 3.1 oxidándose y produciendo una molécula de ácido acético además de una molécula de etanol mediante la reacción de Cannizzaro (Esquema 5.13). El acetaldehído es una molécula que no se obtiene únicamente por una ruta en este proceso. Se obtiene a partir del etanol a través de la ruta 1.2.1 mediante su deshidrogenación formándose el tautómero más estable. También se obtiene mediante la deshidrogenación de la molécula de acetol seguida de una descarbonilación por medio de la ruta 2.3 donde se produce una fragmentación del enlace C-C. Por último, el acetaldehído también se produce a través de la Ruta III, de nuevo por la rotura del enlace C-C pero esta vez por una reacción retro-aldólica. De las tres rutas posibles cabe destacar que la más probable de todas sea la ruta 1.2 mediante la deshidrogenación del etanol, ya que en los ensayos realizados para discernir las posibles vías de reacción la molécula de etilenglicol es la que mayor proporción de HAc suministra indicando la elevada reactividad del acetaldehído, como se puede observar en la Tabla 5.2.

Reacción retro condensación aldólica



Esquema 5.15 Mecanismo de una condensación aldólica

En el Esquema 5.15 se representa la evolución de la rotura del enlace C-C a través de una reacción retro-aldólica. El mecanismo es exactamente el mismo que la reacción de condensación aldólica, donde se generan nuevos enlaces C-C. Se trata de una reacción altamente reversible y en lugar de formarse enlaces C-C se fragmentan. En una reacción retro-aldol, el enolato intermedio es el grupo saliente en lugar de actuar como un nucleófilo. Además cuando se rompe el enlace C-C los electrones se reorganizan y se estabilizan por

resonancia lo que implica que tiene que haber presente un grupo carbonilo próximo al enlace C-C que se va a romper si no es así el enlace no se llega a romper (Vollhardt y Schore 1996).

5.3 Experimentación realizada para establecer el mecanismo de reacción

Los compuestos orgánicos que se han utilizado como alimentación a la reacción de reformado en fase acuosa además de glicerina son: etilenglicol (Ethy), acetol (AcOH), 1,2-propanodiol (Pr2OH) y ácido acético (HAc). Los tres primeros son compuestos presentes en gran cantidad en los productos líquidos del reformado en fase acuosa de glicerina, mientras que el ácido acético está presente en la bio-glicerina, glicerina purificada procedente de la fabricación del biodiésel.

Todos los experimentos se han llevado a cabo utilizando unas mismas condiciones experimentales y el catalizador 28Ni/Al, que se redujo durante 1 h empleando un caudal de H₂ de 100 cm³ N/min a la temperatura de 650 °C. Las condiciones de operación son representativas del estudio experimental incluido en esta memoria y son: 227 °C, 33 bar, W/m = 20 g cat. min/ g orgánico. Los experimentos han tenido una duración de 5 horas utilizando 1 g de catalizador y un caudal de alimentación de 1 mL/min, siendo la concentración del compuesto orgánico en la alimentación del 5% en peso.

En el tratamiento de los datos se ha distinguido entre productos de la fase gas y productos de la fase líquida. Los productos gaseosos se presentan en tablas que muestran los resultados globales del experimento y en gráficas de evolución de rendimientos a los distintos gases (H₂, CO₂, CO, CH₄) frente al tiempo, lo que permite conocer si existe desactivación del catalizador. Los productos líquidos se presentan en tablas que muestran los resultados globales del experimento y en gráficas de barras para mostrar de una manera más visual la composición de los productos líquidos. Además, se ha incluido un gráfico que compara la conversión global de la alimentación y la conversión de carbono a productos líquidos y a productos gaseosos.

5.3.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados globales correspondientes a los gases de los experimentos de APR. En esta tabla se ha incluido conversión de carbono a gas,

composición del gas en % de moles libre de N₂ y selectividad a hidrógeno y alkanos. Todos los experimentos realizados tienen un cierre del balance de masa de ±5% aceptándose como válidos.

Tabla 5.1 Resultados de la fase gas en el APR de compuestos orgánicos para establecer el mecanismo de reacción.

Experimento	Gly 3	Ethy 9	AcOH 1	Pr2OH 1	HAc 1
Conversión de C a gas (%)	16,88±3,19	15,84	23,10	16,21	1,86
Composición (%mol, libre de N₂)					
H ₂	38,54 ± 2,52	47,69	15,08	38,90	30,92
CO ₂	43,78 ± 1,40	33,00	62,48	32,05	39,72
CO	1,01 ± 0,35	0,58	0,65	0,31	0,00
CH ₄	15,55 ± 1,87	17,39	21,39	27,71	29,23
C ₂ H ₆	0,91 ± 0,20	1,14	0,25	0,91	0,13
C ₃ H ₈	0,20 ± 0,02	0,21	0,15	0,11	0,00
Selectividad (%)					
H ₂	26,4 ± 2,79	35,44	7,54	23,45	22,30
Alcanos	28,6 ± 2,64	37,64	26,13	47,99	42,61

En la Tabla 5.1 se muestra como el acetol da lugar a la mayor conversión de carbono a gas entre todos los compuestos oxigenados ensayados mientras que con la glicerina, el etilenglicol y el 1,2-propanodiol se advierte una conversión intermedia de aproximadamente el 16%. Por último, el ácido acético es el compuesto que menor conversión a gases muestra alrededor del 2%. Este hecho indica que el acetol es una molécula más reactiva que el resto, debido al grupo carbonilo que se encuentra menos estabilizado que en el caso del ácido acético por la posición próxima del grupo -OH al grupo C=O, mientras que los compuestos con únicamente grupos -OH tienen prácticamente la misma reactividad entre ellos. En cuanto a las composiciones, los productos mayoritarios están formados principalmente por H₂, CO₂ y CH₄, observándose concentraciones muy pequeñas de CO, C₂H₆ y C₃H₈. El acetol produce un gas con mayor contenido en CO₂. Por otro lado, el 1,2-propanodiol y el ácido acético dan lugar a los contenidos más elevados de CH₄ (28 y 29% respectivamente). La selectividad revela algunas tendencias similares a la composición del gas, mostrando que el etilenglicol es el compuesto más selectivo a hidrógeno (35%) mientras que el acetol apenas es selectivo a este gas (7,5%). Sin embargo, el 1,2-propanodiol y el ácido acético son los compuestos que presentan mayor selectividad a productos alcanos en este proceso (48 y 43%, respectivamente).

En las Figuras 5.1 a 5.3 se presenta la evolución de los rendimientos a los distintos productos gaseosos (H₂, CO₂, CH₄, CO, C₂H₆ y C₃H₈) con el tiempo. En la Figura 5.1 se

observa como el rendimiento a hidrógeno muestra la siguiente tendencia: Etilenglicol > 1,2-propanodiol > glicerina > acetol > ácido acético. Si tomamos como referencia el compuesto oxigenado principal de este trabajo, la glicerina, se advierte que los productos intermedios etilenglicol y 1,2-propanodiol, capaces de evolucionar a otros productos, son los principales responsables en la aportación de H_2 , lo que podría indicar que al fragmentarse la molécula de glicerina a etilenglicol se produce el mayor desprendimiento de productos gaseosos (H_2 y CO , principalmente). Sin embargo, en el caso del 1,2-propanodiol la razón más admisible, por la que da lugar a rendimientos tan elevados a hidrógeno, puede ser debida a la participación de este gas en reacciones de hidrogenación, las cuales no se desarrollan de forma tan elevada para esta molécula como en el caso de la glicerina, ya que la única reacción de este tipo para el 1,2-propanodiol se produce en la obtención del propano (Esquema 5.11).

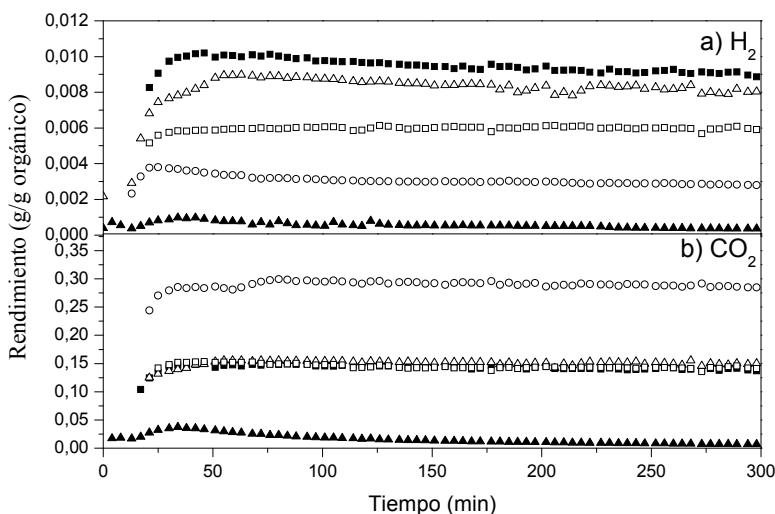


Figura 5.1 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el APR de compuestos orgánicos. (□) Glicerina, (■) Etilenglicol, (○) Acetol, (Δ) 1,2-propanodiol y (▲) HAc.

La secuencia que muestra la Figura 5.1 es totalmente diferente en el rendimiento a CO_2 : Acetol > glicerina = etilenglicol = 1,2-propanodiol > ácido acético. Las tendencias observadas en los rendimientos a CO_2 muestran que el ácido acético posee muy poca reactividad a gases en este proceso y por el contrario, el acetol muestra mucha más reactividad a gases que el resto de compuestos orgánicos empleados en este trabajo, quedando corroborado por los valores de conversión de carbono a gas mostrados en la Tabla 5.1 de la conversión de carbono a gas para todos ellos. El CO_2 lo más probable es que se produzca a partir de la reacción de intercambio (WGS) (Esquema 5.3). La deshidrogenación seguida por una descarbonilación de los compuestos oxigenados

alimentados en este proceso, generan una mezcla gaseosa compuesta principalmente por H₂ y CO. El CO obtenido se convierte mayoritariamente en CO₂ mediante la reacción de intercambio WGS, ya que esta reacción se encuentra cercana al equilibrio bajo las condiciones empleadas en APR como se corrobora en el trabajo realizado por Shabaker y cols., (2003).

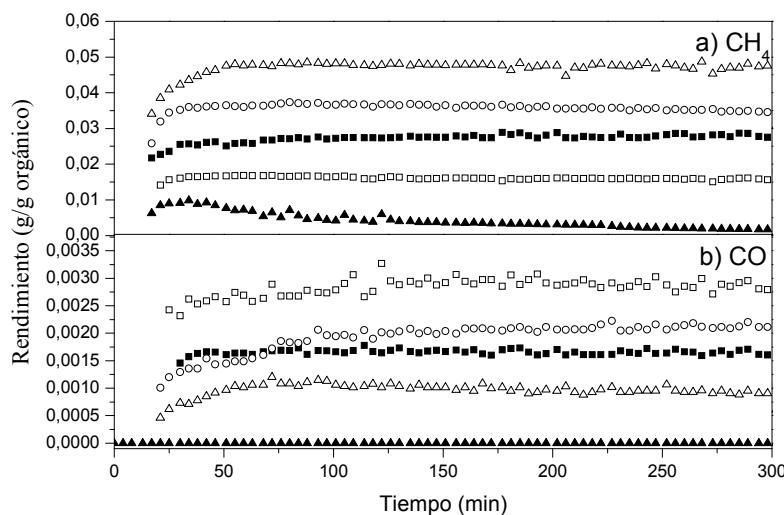


Figura 5.2 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH₄ y CO en el APR de compuestos orgánicos. (◻) Glicerina, (■) Etilenglicol, (○) Acetol, (△) 1,2-propanodiol y (▲) HAc.

Por otro lado, los rendimientos a CH₄ y CO obtenidos muestran otras tendencias en las vías de reacción de la mezcla gaseosa (Figura 5.2). Los rendimientos a CH₄ muestran la siguiente tendencia: 1,2-propanodiol > acetol > etilenglicol > glicerina > ácido acético, coincidiendo con la composición de CH₄ en el gas a excepción del HAc debido a su baja conversión de carbono a gas. La reacción principal de producción de metano son las distintas vías de metanación, donde tanto el CO como el CO₂ a través de una hidrogenación dan lugar a dicha molécula (Esquema 5.2). Sin embargo, existe otra ruta secundaria capaz de originar metano partiendo de la molécula de etanol (**ruta 1.2.1**; Esquema 5.6), producto generado a partir de la deshidratación/hidrogenación del etilenglicol, y puesto que el etanol es un producto mayoritario en el análisis de la fracción de productos líquidos generados en el proceso, se trata de una fuente a tener en cuenta en la obtención de este gas.

Los rendimientos a CO son muy bajos, inferiores a 0,0035 g CO/g orgánico en todos los compuestos oxigenados estudiados. Este hecho se explica por la participación del CO en la reacción de intercambio WGS (Esquema 5.3) siendo una reacción exotérmica y por tanto favorecida a bajas temperaturas desplazándose hacia la formación de H₂ y CO₂.

Comparando los rendimientos a CO de los diferentes compuestos oxigenados estudiados en este capítulo se observa que la glicerina es la alimentación que genera mayor cantidad de este gas, lo que sugiere que esta molécula tiene una mayor capacidad para producir la reacción de craqueo catalítico con la consiguiente formación de H₂. Sin embargo, la glicerina sufre varias reacciones de hidrogenólisis a lo largo del proceso con lo que el nivel de hidrógeno analizado (Figura 5.1) es menor que con otras alimentaciones.

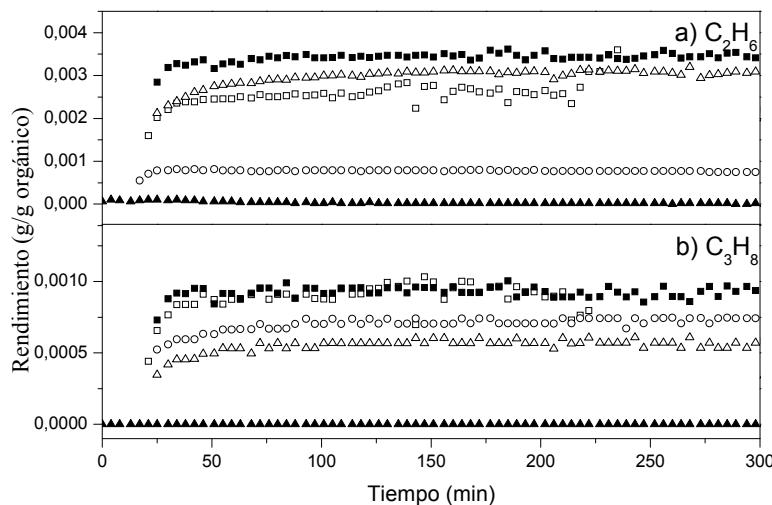


Figura 5.3 Evolución con el tiempo de los rendimientos a C₂H₆ y C₃H₈ en el APR de compuestos orgánicos. (◻) Glicerina, (■) Etilenglicol, (○) Acetol, (Δ) 1,2-propanodiol y (▲) HAc.

Por último, se muestran los rendimientos de los alkanos C₂H₆ y C₃H₈ (Figura 5.3) los cuales desvelan otros posibles mecanismos para su obtención. Los rendimientos a C₂H₆ muestran la siguiente tendencia: Etilenglicol > 1,2-propanodiol > glicerina > acetol > HAc. El compuesto oxigenado que da lugar a mayor cantidad tanto de etano como de propano es el etilenglicol. En el trabajo llevado a cabo por Davda y cols., (2005) propusieron como una de las posibles opciones, en la generación de esta clase de alkanos, la reacción de Fischer Tropsch (Esquema 5.3), tratándose de una reacción típica en la producción de hidrocarburos líquidos (olefinas y parafinas) y productos oxigenados a partir de gas de síntesis (H₂ y CO) (Iglesia y cols., 1997). Otra posible ruta de reacción para formar estos alkanos es que los alcoholes etanol y 1-propanol (Wawrzetz y cols., 2010) sufran reacciones de deshidratación/hidrogenación (**rutas 1.2.2 y 2.1.1**; Esquemas 5.6 y 5.11). La molécula 1-propanol no llegó a ser detectada en los análisis realizados a los productos líquidos obtenidos tras la reacción pudiendo tratarse de un intermedio de la reacción que se convierte completamente a propano, no obstante la molécula de etanol sí fue detectada como compuesto mayoritario.

Cuál de estas dos rutas, en la formación de estos dos alkanos, es la predominante es complicado de averiguar. Sin embargo, tal y como se presenta en el Esquema 5.6, la reacción de craqueo catalítico del 1,2-propanodiol al no disponer de una relación C:O de 1:1, además de formarse H₂ y CO también se descompone en EtOH. El EtOH es un compuesto que también se produce en el APR del etilenglicol (**ruta 1.2; Esquema 5.5**) y su reacción por la ruta 1.2.2 explicaría los elevados rendimientos a C₂H₆ obtenidos con el 1,2-propanodiol y el etilenglicol. Esto indicaría que en el caso del etano la ruta de obtención preferente podría ser la deshidratación/hidrogenación del etanol (**ruta 1.2.2; Esquema 5.7**) frente a las reacciones de Fischer Tropsch. Tampoco hay que olvidar que una reacción lateral de la síntesis de Fischer Tropsch es la formación de alcoholes (Iglesia y cols., 1997).

Por otro lado, los rendimientos a C₃H₈ muestran otra secuencia distinta: Etilenglicol = glicerina > acetol > 1,2-propanodiol > HAc. El elevado rendimiento a C₃H₈ a partir de etilenglicol, siendo una molécula de dos átomos de carbono generando un gas de tres átomos de carbono, puede ser debido a la participación de las reacciones de Fischer Tropsch (Esquema 5.3) generando un producto de mayor tamaño que el de partida (Davda y cols., 2005; Shabaker y Dumesic 2004b). En el trabajo realizado por Chu y cols., (2011) también detectaron pequeñas cantidades de propano en la mezcla gaseosa analizada al emplear el proceso de APR para reformar etilenglicol, si bien utilizaron otro tipo de catalizador coprecipitado, Co/ZnO, que favorece la producción de compuestos con mayor número de átomos de carbono que la alimentación.

5.3.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados correspondientes a los productos líquidos. Esta tabla presenta la conversión global de la alimentación, la conversión de carbono a líquidos y la selectividad a los distintos productos líquidos analizados. Los productos mayoritarios al alimentar glicerina se componen principalmente por etanol, etilenglicol, acetol y 1,2-propanodiol, observándose concentraciones menores de acetaldehído, acetona, metanol, ácido acético y ácido propanoico. Estos productos mayoritarios varían dependiendo del compuesto oxigenado alimentado, así en el caso de reformar etilenglicol es el metanol y para el ácido acético es el acetaldehído el producto mayoritario detectado.

Tabla 5.2 Resultados de la fase líquida en el APR de compuestos orgánicos para establecer el mecanismo de reacción.

Experimento	Gly 3	Ethy 9	AcOH 1	Pr2OH 1	HAc 1
Conversión global alimentación (%)	55,57±3,74	18,92	81,74	35,36	4,15
Conversión de C a líquidos (%)	26,65±1,11	4,16	68,86	21,25	0,35
Selectividad (% base C)					
Acetaldehído	0,87±0,45	1,25	1,03	1,67	28,57
Acetona	0,42±0,10	0,00	0,74	0,84	0,00
MeOH	1,99±0,34	58,75	0,06	0,10	0,00
EtOH	14,29±0,53	2,50	14,32	60,37	7,14
Acetol	15,24±6,74	1,50	-	35,46	10,71
HAc	0,46±0,13	35,75	3,18	1,31	-
Ácido propanoico	0,24±0,21	0,00	0,33	0,26	25,00
1,2 propanodiol	43,72±2,74	0,25	80,33	-	25,00
Etilenglicol	22,76±4,01	-	0,00	0,00	3,57

La mayor conversión global se obtiene alimentando acetol al reactor, se trata de la molécula con mayor reactividad bajo las condiciones del proceso (227 °C, 33 bar) alcanzándose un valor de conversión total del 82%, esta molécula posee la capacidad de transformarse tanto en productos gaseosos (23%) como a productos líquidos (69%). La selectividad de los productos líquidos con los diferentes compuestos oxigenados probados muestra con mayor claridad la inclinación por las distintas rutas propuestas y desvela ciertos productos intermedios de reacción corroborando el mecanismo de reacción propuesto para este proceso.

El análisis de la distribución de los productos cuantificados, tanto gaseosos como líquidos, por cromatografía de gases (micro-GC detector TCD y GC-FID, respectivamente), muestra que la concentración de dichos productos obedece a la relación que se ha denominado como rendimiento másico de compuestos en la salida respecto al compuesto oxigenado alimentado:

$$Rdto \text{ másico} = \frac{g \text{ productos gaseosos} + g \text{ productos líquidos} + g \text{ a alimentación no reaccionada}}{g \text{ compuesto oxigenado a alimentado}}$$

A través de este análisis se obtuvo en todas las pruebas realizadas un rendimiento próximo a 1 verificando que los experimentos están adecuadamente realizados y los productos mayoritarios se han cuantificado correctamente. Los rendimientos globales a gas son, en todos los casos, inferiores a los rendimientos globales a líquidos (0,164 g gas/ g gly; 0,691 g liq./ g gly; 0,178 g gas/g ethy; 0,852 g liq./ g ethy; 0,310 g gas/ g acetol; 0,880 g liq./ g acetol; 0,200 g gas/ g propy; 0,844 g liq./g propy; 0,020 g gas/g HAc; 0,980 g liq./ g HAc). Estos rendimientos másicos corresponden con los valores de 0,86 g/ g gly; 1,03 g/ g ethy; 1,19 g/ g acetol; 1,05 g/ g propy; 0,98 g/ g HAc, siendo el acetol el único compuesto que da

un valor por encima de la unidad, lo cual puede ser debido a la incorporación del agua como un producto, ya que se forma por ejemplo en la reacción de intercambio WGS y en reacciones de deshidratación.

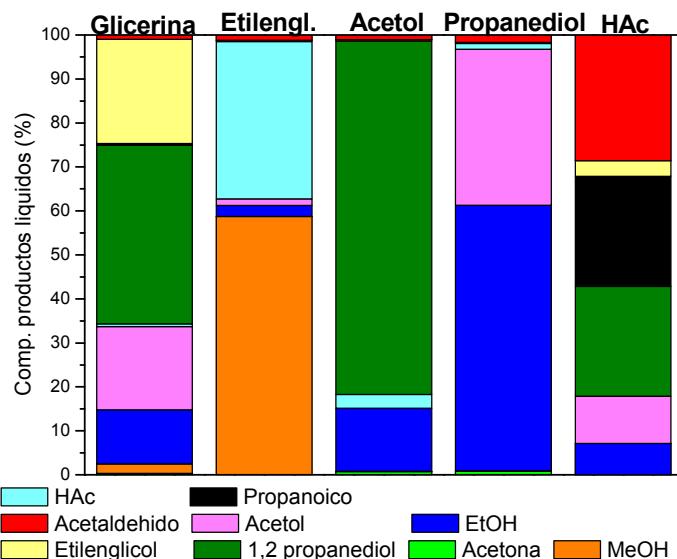


Figura 5.4 Composición de los productos líquidos que se obtienen en el APR de distintos compuestos orgánicos para establecer el mecanismo de reacción.

En la Figura 5.4 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción. El estudio del reformado acuoso del *etilenglicol* junto con los productos y su distribución permite discernir y clarificar qué intermedios de reacción pueden producirse y de esta manera poder plantear la ruta más probable que ocurre realmente en el proceso. Con la investigación de esta molécula se consigue idear la primera ruta en el mecanismo de reacción, que consta de una reacción de deshidrogenación seguida por una descarbonilación y otras reacciones secundarias que se originan a raíz de este producto. Los dos productos líquidos mayoritarios que se generan al reformar etilenglicol son ácido acético y metanol.

Se propone que la reacción principal que experimenta el etilenglicol es nuevamente una reacción de deshidrogenación/descarbonilación o craqueo catalítico (fragmentación del enlace C-C) mediante la cual se obtiene grandes cantidades de metanol junto con los gases H₂ y CO (**ruta 1.1**; Esquema 5.4), siendo el intermedio de la reacción el glicoaldehído. Al comparar estos resultados con los análisis realizados a la glicerina se observa que gran parte del etilenglicol que se forma no consigue evolucionar finalmente hacia metanol, por lo que las condiciones de reacción no son adecuadas para obtener elevadas conversiones de etilenglicol como muestran los resultados obtenidos con esta molécula (Tabla 5.2), o bien

los sitios catalíticos son ocupados preferentemente para llevar a cabo otro tipo de reacciones, saturándose con mayor facilidad y de esta forma se ve anulada en parte esta ruta de reacción.

Otro producto mayoritario obtenido a partir del etilenglicol es el ácido acético, a partir de este resultado se ha propuesto la reacción más probable en la obtención de esta molécula en el APR de glicerina, que a pesar de ser un producto minoritario se encuentra presente sobre todo empleando catalizadores impregnados. Esta reacción secundaria se terminó de deducir mediante el estudio del reformado de una alimentación formada por *HAc*, a pesar de su baja reactividad y capacidad de convertirse, tanto a gases como a líquidos, en la Figura 5.4 se puede ver que el producto mayoritario es el acetaldehído, lo que indica (como en el caso del etilenglicol con el *MeOH*) que es la primera molécula que se va a producir y se encuentra íntimamente relacionada con la formación de *HAc* cuando la alimentación es glicerina. La investigación del acetol y del 1,2-propanodiol además de la distribución de sus productos líquidos formados, ayuda a comprender y a plantear una segunda ruta dentro del mecanismo de reacción del proceso global, la deshidratación del grupo hidroxilo terminal (fragmentación del enlace C-O) y otras reacciones secundarias que se producen a su vez.

Por un lado, al examinar el producto mayoritario que se obtiene con el *acetol*, el 1,2-propanodiol, se advierte la gran capacidad y la facilidad para hidrogenarse en presencia de un catalizador adecuado junto a unas condiciones operacionales favorables, además es esta molécula con la que se obtiene las mayores conversiones de carbono a gas indicando que forma el suficiente hidrógeno para llevar a cabo la hidrogenación. Por otro lado, el producto mayoritario obtenido alimentando *1,2-propanodiol* en las condiciones del proceso es el etanol, que corresponde principalmente a la reacción de craqueo catalítico (Esquema 5.6) favoreciéndose la rotura del enlace C-C. El otro producto mayoritario que se obtiene es acetol indicando que existe un equilibrio entre ambos. Además, la baja selectividad a *H₂* y el bajo contenido de *H₂* en el gas es consecuencia de su consumo en las reacciones de hidrogenación que transcurren a lo largo de la reacción.

En la Figura 5.5 se representa la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos con los distintos tipos de compuestos oxigenados probados en este proceso. La mayor conversión global se obtiene alimentando acetol, tratándose de la molécula más reactiva en las condiciones del proceso (227 °C, 33 bar)

acerándose a valores próximos a la conversión total, esta molécula posee la capacidad de transformarse tanto en productos gaseosos como en productos líquidos por lo que, si en el medio hay la cantidad suficiente de hidrógeno reaccionará dando lugar a 1,2-propanodiol. Para casi todas las alimentaciones con las que se ha trabajado muestran que en este proceso predominan las reacciones del medio acuoso, ya que la conversión de carbono a gas es menor que la conversión de carbono a líquidos, excepto para el etilenglicol y el ácido acético. A pesar que las reacciones en fase gas son las secundarias del proceso, en estas condiciones, son francamente importantes ya que proporcionan el hidrógeno necesario para muchas de las reacciones que transcurren en la fase líquida (Wawrzetz y cols., 2010).

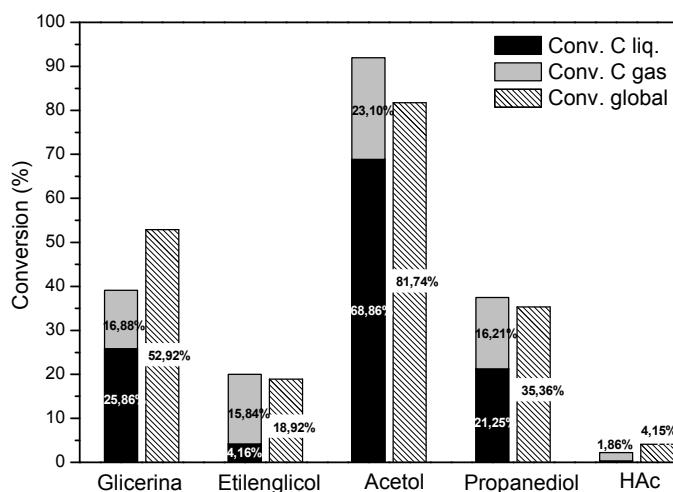


Figura 5.5 Comparación de la conversión global de la glicerina con la conversión de C a gas y a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa de distintas compuestos orgánicos para establecer el mecanismo de reacción.

Esta gráfica muestra las tendencias que van a tener cada una de éstas moléculas una vez se han formado a partir de la glicerina, la que menos va a reaccionar es el ácido acético por tanto, una vez se genere en el proceso no va a evolucionar prácticamente a otros productos. Sin embargo, su estudio es fundamental debido a que una de las finalidades más importantes de este trabajo es conseguir aprovechar la glicerina que se obtiene como subproducto en la producción de biodiesel, y para ello un paso previo utilizado en su pretratamiento es la neutralización de la misma con un ácido orgánico que no desactive el catalizador, empleándose HAc con ese cometido. El etilenglicol que produzca la reacción de APR alimentando glicerina tampoco experimentará demasiadas reacciones una vez se forme, dando lugar a moléculas como metanol, etanol, acetaldehído y HAc cuyas concentraciones en los experimentos realizados con glicerina son muy pequeñas. Por

último, tanto el acetol como el 1,2-propanodiol serán capaces de evolucionar con mayor facilidad a otros productos si las condiciones y el medio de reacción son propicios para ello.

La conversión global de la glicerina muestra una pequeña diferencia con la suma de las otras dos conversiones (carbono a gas y carbono a líquido), alrededor de un 10% aproximadamente, entre las posibles razones se encuentran la formación de depósitos carbonosos que no se han considerado debido a su pequeño valor en comparación con la cantidad total de líquido y gas, además del error instrumental de los análisis realizados para ambas corrientes, y productos que no se hayan cuantificado.

5.4 Resumen y discusión

Se propone un mecanismo de reacción para el proceso de reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina. El análisis de los productos líquidos de la reacción indica que la molécula de glicerina, y en general cualquier compuesto oxigenado, sufre reacciones principalmente de deshidratación/hidrogenación, deshidrogenación/descarbonilación en este proceso. El mecanismo para explicar la conversión de la glicerina incluye la fragmentación de enlaces C-C y C-O.

La rotura de los enlaces C-C puede tener lugar por dos tipos de rutas distintas. Una de ellas es el craqueo catalítico de la molécula de glicerina mediante reacciones de deshidrogenación/descarbonilación, obteniéndose alcoholes de menor tamaño (etilenglicol, metanol) así como productos gaseosos (H_2 y CO_2 principalmente), la cual se ha denominado a lo largo del capítulo como ruta I. La otra vía se puede plantear mediante una reacción retro-aldólica después de producirse la deshidratación del grupo $-OH$ del carbono central de la molécula de glicerina, denominada como ruta III, donde los productos principales que se obtienen son fundamentalmente formaldehído (no detectado en los análisis debido a su elevada reactividad) y acetaldehído, un intermedio de reacción muy importante en el proceso. A pesar de que la ruta III es viable, se piensa que es la menos probable, ya que en los experimentos realizados para dilucidar estos mecanismos se observó que al introducir etilenglicol como alimentación en el proceso de APR, se producían grandes cantidades de ácido acético indicando la elevada reactividad del acetaldehído obtenido como intermedio de reacción (**ruta 1.2.3; Esquema 5.1**) de la molécula de etilenglicol. Estas dos rutas, donde se produce la fragmentación de los enlaces C-C, tienen lugar en los sitios activos del metal del catalizador.

La rotura de los enlaces C-O se produce principalmente a través de una reacción de deshidratación, obteniéndose otros productos químicos como el acetol, denominada a lo largo del capítulo como ruta II (Esquema 5.9); en la cual intervienen tanto los sitios ácidos del soporte, como el metal del catalizador. Esta vía puede evolucionar hacia otro tipo de reacciones como la hidrogenación de enlaces C=O como enlaces C=C, con la hidrogenación de los enlaces C=O se obtiene principalmente una molécula de 1,2-propanodiol (**ruta 2.1; Esquema 5.11**) y mediante la hidrogenación de enlaces C=C se produce la molécula de propano (**ruta 2.1.1; Esquema 5.11**).

Como consecuencia de este mecanismo propuesto para el proceso de reformado en fase acuosa de la molécula de glicerina, es deseable desarrollar un catalizador metálico que posea una elevada actividad en hidrogenar enlaces C=O y C=C, así como de favorecer la deshidratación de los grupos alcoholes, y evitar en lo posible una elevada proporción en la rotura de enlaces C-C. De esta forma se podría conseguir un elevado rendimiento a 1,2-propanodiol, producto valioso en este proceso.

CAPÍTULO 6

Estudio de variables operacionales en el reformado en fase acuosa

6.1 Reformado en fase acuosa de etilenglicol.....	162
6.1.1 Influencia de la presión del sistema.....	163
6.1.2 Influencia de la relación masa catalizador/ caudal etilenglicol	165
6.1.3 Influencia del tipo de catalizador empleado en el proceso	168
6.2 Reformado en fase acuosa de etilenglicol y glicerina. Estudio comparativo	170
6.2.1 Comparación entre dos compuestos oxigenados: etilenglicol y glicerina.	
Influencia del tipo de catalizador	170
6.2.2 Caracterización del catalizador después de la reacción de reformado en fase acuosa	174
6.3 Reformado en fase acuosa de glicerina. Estudio de variables operacionales	
.....	176
6.3.1 Influencia de la presión del sistema.....	177
6.3.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos	178
6.3.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos.....	181
6.3.2 Influencia de la temperatura de reacción.....	186
6.3.2.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos	186
6.3.2.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos.....	189
6.3.3 Influencia del contenido de glicerina en la alimentación.....	193
6.3.3.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos	193
6.3.3.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos.....	195
6.3.4 Influencia del caudal de alimentación	199
6.3.4.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos	199
6.3.4.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos.....	202
6.3.5 Influencia de la relación masa catalizador/ caudal de glicerina (W/m)	205
6.3.5.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos	206
6.3.5.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos.....	208
6.3 Resumen y discusión	212

6. ESTUDIO DE VARIABLES OPERACIONALES EN EL REFORMADO EN FASE ACUOSA

Una biorefinería es una estructura que integra procesos de conversión de biomasa y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de la misma. De esta manera la biomasa se puede convertir en biocombustibles útiles y productos bioquímicos a través de la mejora de las tecnologías en biorrefinería, por tanto es una fuente de combustible y energía, materiales y productos químicos (Demirbas, 2009). Desde este punto de vista, la glicerina es una posibilidad atractiva, barata y altamente disponible para su utilización en la producción de hidrógeno y de productos químicos de valor añadido, tales como el propilenglicol. Esta investigación no sólo se centra en la obtención de hidrógeno como combustible a partir de hidrocarburos oxigenados con dos o más grupos hidroxilo vecinos (polialcoholes) derivados de la biomasa, sino que también refleja la posibilidad de obtener una serie de productos químicos.

El control de las principales condiciones operacionales de este proceso como son la presión, temperatura de la reacción, velocidad espacial y tiempo de residencia, junto con la composición del catalizador marcan la actividad y la selectividad hacia un tipo u otro de reacciones y rutas dando lugar a una mezcla gaseosa rica en metano o en hidrógeno, o a una corriente líquida con alto contenido en propilenglicol, o bien una alta conversión a productos líquidos sin apenas formarse gases. La elección de estas variables supone un desafío para la selectividad del proceso.

Este capítulo incluye los resultados experimentales y la discusión de los mismos correspondientes al reformado en fase acuosa del etilenglicol y de la glicerina, centrándose principalmente en la influencia de las variables operacionales del proceso. Además también se ha incluido una comparación en el comportamiento de estos dos polialcoholes utilizando diversos catalizadores.

Los experimentos con etilenglicol han permitido poner a punto la instalación experimental. Para ello se han utilizado algunas de las condiciones experimentales, además de un catalizador, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, previamente empleadas en la bibliografía. Con etilenglicol se ha estudiado la influencia de la presión del sistema, la relación masa de catalizador/ caudal de etilenglicol (W/m) y varios catalizadores. Un estudio más amplio sobre la influencia de las variables operacionales se ha llevado a cabo con la glicerina. Se ha estudiado la influencia de la presión en un intervalo de 27 a 39 bar, la temperatura de reacción entre 222-

237 °C, la concentración de la glicerina en la alimentación en el intervalo 2-15% en peso, el caudal de alimentación entre 0,5 y 3 mL/min y la relación masa de catalizador/ caudal de glicerina (W/m) en el intervalo comprendido entre 5-40 g cat. min/ g glicerina. En todos estos experimentos se ha utilizado el catalizador coprecipitado 28Ni/Al.

En el tratamiento de los resultados se ha distinguido entre productos gaseosos y productos líquidos. Los resultados de la fase gas se han presentado en tablas que muestran los resultados globales además de gráficas que presentan la evolución de los rendimientos a los distintos gases con el tiempo y de este modo conocer si hay desactivación del catalizador. Las tablas muestran los valores de algunas de las variables experimentales estudiadas y los resultados globales más relevantes como son la conversión de carbono a gas (%), la composición de la mezcla gaseosa resultante de la reacción (% mol, libre de N₂), y la selectividad a hidrógeno y a alkanos (%). Los resultados de la fase líquida corresponden siempre a los resultados globales, ya que los líquidos se recogen sólo al final del experimento. Estos resultados se presentan tanto en tablas como en gráficas.

6.1 Reformado en fase acuosa de etilenglicol

En general, la tesis está enfocada al estudio exhaustivo de la molécula de glicerina si bien en este capítulo se ha iniciado la investigación con el etilenglicol, con el propósito de adecuar la instalación experimental comprobando el cierre de balance de los productos gaseosos y líquidos obtenidos en la reacción, así como del método de análisis de los gases que se generan en el proceso. Se ha seleccionado el etilenglicol como compuesto modelo para llevar a cabo la puesta a punto de la instalación experimental debido a que es una molécula similar a la glicerina, ya que se trata de un polialcohol que contiene enlaces C-C, C-O y O-H, pero además es de menor tamaño y por tanto su reformado es más sencillo.

Se ha estudiado la influencia de la presión en el proceso de APR de etilenglicol, para ello la presión del sistema se ha variado entre 27 y 36 bar. También se ha estudiado la influencia de la relación W/m en el intervalo comprendido entre 5 y 30 g cat. min/g etilenglicol. En la mayoría de experimentos se ha utilizado el catalizador 3% Pt, se trata de un catalizador preparado por impregnación a humedad incipiente sobre un soporte γ -Al₂O₃ con una carga de Pt del 3% en peso. Este catalizador se calcinó a 260 °C durante 2 h y fue reducido durante 90 min con un caudal de H₂ de 100 cm³ N/min a la temperatura de 260 °C. También se ha utilizado el catalizador 1% Pt, similar al anterior pero con un contenido en Pt

1% en peso, y el catalizador 28Ni/Al. Este último catalizador se preparó por coprecipitación con un contenido relativo de níquel Ni/Ni+Al del 28%, se calcinó a 750 °C durante 3 h y fue reducido durante 1 h con un caudal de hidrógeno de 100 cm³ N/min a la temperatura de 650 °C. Todos los experimentos realizados en este estudio tienen un cierre del balance de masa de 95±5% aceptándose como válidos.

6.1.1 Influencia de la presión del sistema

Los experimentos se han realizado utilizando 0,5 g de catalizador 3% Pt en el lecho de reacción y un caudal de 1 mL/min de una disolución acuosa de etilenglicol al 5% en peso, por tanto la relación W/m es de 10 g cat. min/g etilenglicol. El reformado en fase acuosa del etilenglicol se ha llevado a cabo a la temperatura de 227 °C, este valor es frecuentemente utilizado en la bibliografía (Cortright y cols., 2002). Una vez determinada la temperatura de trabajo es necesario fijar la presión del sistema, mediante el diagrama de fases del agua y el equilibrio líquido-vapor para la temperatura de 227 °C corresponde una presión absoluta de 26,5 bar. Se considera que la presión adecuada para mantener la reacción en fase líquida debe ser como mínimo de 27 bar relativos. Hay que tener en cuenta que se está trabajando con presiones relativas, puesto que es la presión proporcionada por la instrumentación de la instalación experimental. Por ello, las presiones estudiadas han sido 27, 30, 33, y 36 bar. En la Tabla 6.1 se presentan los resultados globales correspondientes a la fase gas, así como las condiciones experimentales empleadas.

Tabla 6.1 Resultados de la fase gas en el APR del etilenglicol. Influencia de la presión del sistema. Condiciones experimentales: 227 °C, $W/m_{\text{ethy}} = 10 \text{ g cat. min/g etilenglicol}$, catalizador 3% Pt.

Experimento	Ethy 1	Ethy 2	Ethy 3	Ethy 4
Presión (bar)	27	30	33	36
Conversión de C a gas (%)	9,89	11,12	11,42	14,71
Rendimientos (g/g ethy)				
H_2	0,0146	0,0166	0,0171	0,0227
CO_2	0,1322	0,1459	0,1548	0,2033
CO	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006
CH_4	0,0001	0,0001	0,0003	0,0006
C_2H_6	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004
Composición (%mol, libre de N_2 y H_2O)				
H_2	70,67	71,24	71,76	70,68
CO_2	28,99	28,4	27,87	28,85
CO	0,16	0,15	0,13	0,14
CH_4	0,06	0,07	0,13	0,24
C_2H_6	0,12	0,13	0,11	0,09
Selectividad (%)				
H_2	95,85	98,12	97,08	96,27
Alcanos	1,01	1,19	1,25	1,39

En la Tabla 6.1 se observa como la conversión de carbono a gas está influenciada por la variación de la presión del sistema de 27 a 36 bar. En estos resultados se advierte un incremento en la conversión de carbono a gas del 9,9% al 14,7% en los extremos del intervalo de presión estudiado. Para la temperatura de trabajo de 227 °C la mínima presión que tiene que tener el sistema para que la alimentación se encuentre en fase líquida es de 27 bar, por lo que es probable que en el límite inferior estudiado (27 bar) exista una pequeña mezcla entre fase gas/líquida o un equilibrio entre el gas y el líquido dentro del reactor que no favorece la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3) (Davda y cols., 2005), por este motivo no se produce tanta cantidad de CO₂ viéndose afectada la conversión de carbono a gas, ya que es el principal gas responsable de este valor, obteniendo un valor pequeño para esta presión y temperatura de reacción.

Los rendimientos a los gases H₂ y CO₂ aumentan ligeramente cuando la presión varía de 27 a 33 bar pero el aumento es más acusado al emplear 36 bar en el sistema, por otro lado el contenido en CO y CH₄ es bajo permaneciendo prácticamente constante el CO (0,15%) lo que representa una gran ventaja frente al reformado vapor de presión atmosférica. Cortright y cols. (2002) muestran en sus resultados una composición de fase gas y una selectividad a H₂ muy similar a la expuesta en la Tabla 6.1 empleando como condiciones de reacción 225 °C y 29 bar, encontrándose la alimentación en estas condiciones claramente en fase líquida, disolución acuosa de etilenglicol 1% y usando un catalizador de Pt/Al₂O₃. Las principales diferencias se encuentran en el contenido de CH₄ que en su caso fue mayor y en el contenido de CO el cual es algo mayor en este trabajo, esto puede ser debido a que no se produce la reacción de intercambio WGS en tanta proporción. Las tendencias observadas por otros autores indican que las reacciones para obtener hidrógeno mediante este proceso se encuentran inhibidas al aumentar la presión del sistema (Shabaker y cols., 2003). Sin embargo, el estudio empleando catalizadores modificados con Sn de Shabaker y cols. (2004a) mostró el efecto sobre la selectividad a hidrógeno y alcanos al aumentar la presión del sistema, observándose un descenso para la selectividad a hidrógeno y un aumento para la selectividad a alcanos cuando se aumentaba la presión del sistema por la presencia del estaño como promotor del catalizador.

En cuanto a la composición del gas no se observa una gran variación en sus valores al aumentar la presión del sistema, tan solo el CH₄ muestra un aumento proporcionalmente notable, debido a que se produce en mayor cuantía la reacción WGS generándose más hidrógeno que se consume en reacciones de metanación (Ec.2.4 y 2.5). Las reacciones de

metanación están favorecidas a alta presión, ya que transcurren con una disminución del número de moles. La selectividad a H_2 es elevada alrededor del 97%, y la selectividad a alkanos es considerablemente baja con valores en torno al 1%, aunque esta última aumenta ligeramente al aumentar la presión debido al incremento de producción de metano dadas las condiciones de trabajo (Valiente y cols., 2010).

6.1.2 Influencia de la relación masa catalizador/ caudal etilenglicol

Los experimentos se han llevado a cabo a 227 °C y una presión de 33 bar. Se ha utilizado el catalizador 3% Pt y se ha alimentado un caudal de 1 mL/min de una disolución acuosa de etilenglicol al 5% en peso. Con la finalidad de estudiar la influencia de la relación masa catalizador/caudal etilenglicol (W/m) en el APR de etilenglicol esta variable ha sido variada en el intervalo entre 5 y 30 g cat. min/g etilenglicol. Para ello, se ha modificado el peso del catalizador en el lecho de reacción, de esta forma se pretende conocer la cantidad de reactivo que es capaz de procesar el catalizador utilizado en el proceso y comparar resultados entre distintos catalizadores. Estos valores de W/m corresponden a velocidades espaciales WHSV entre 12 y 2 h^{-1} , que equivale al volumen o cantidad de alimentación que se puede tratar en el reactor cada hora. En la Tabla 6.2 se presentan los resultados globales correspondientes a la fase gas, así como las algunas de las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla 6.2 Resultados de la fase gas en el APR del etilenglicol. Influencia de la relación W/m. Condiciones experimentales: catalizador 3% Pt, 227 °C, 33 bar.

Experimento	Ethy 5	Ethy 3	Ethy 6	Ethy 7
W/m (g cat. min/g ethy)	5	10	20	30
Conversión de C a gas (%)	6,48	11,42	32,13	50,99
Rendimientos (g/g ethy)				
H_2	0,0101	0,0171	0,0444	0,0701
CO_2	0,0894	0,1548	0,3971	0,6343
CO	0,0003	0,0005	0,0011	0,0053
CH_4	0,0002	0,0003	0,0011	0,0034
C_2H_6	0,0002	0,0004	0,0009	0,0009
Composición (%mol, libre de N_2 y H_2O)				
H_2	70,94	71,76	70,81	70,27
CO_2	28,65	27,87	28,75	28,92
CO	0,15	0,13	0,13	0,37
CH_4	0,14	0,13	0,22	0,38
C_2H_6	0,11	0,11	0,09	0,07
Selectividad (%)				
H_2	97,32	97,08	96,63	94,17
Alcanos	1,26	1,25	1,38	1,85

En la Tabla 6.2 se puede observar que al aumentar la relación W/m se obtiene mayor conversión de carbono a gas y mayores rendimientos (g/g etilenglicol) a gases. Sin embargo, la selectividad a hidrógeno disminuye un poco y la selectividad a alkanos aumenta, lo que puede ser debido principalmente al notable incremento en la producción de CH₄ ya que al aumentar la relación W/m 6 veces el incremento en el rendimiento a este gas es de 17 siendo este gas el principal responsable de la selectividad a alkanos producida por este proceso. Shabaker y cols. (2004a) utilizaron un catalizador de 3% Pt/Al₂O₃ en el proceso de APR con una disolución al 5% de etilenglicol, una temperatura de 225 °C y 25,8 bar, además de una velocidad espacial de 8 (g etilenglicol/ g cat. h), con estas condiciones obtuvieron una conversión de carbono a gas de 5,4% y una selectividad de hidrógeno de 97,9% resultados muy parecidos a los mostrados en la Tabla 6.2 (exp. ethy 5 y ethy 3).

En las Figuras 6.1 y 6.2 se representa la evolución de los rendimientos a los gases H₂, CO₂, CO y CH₄ con el tiempo para las distintas relaciones de W/m estudiadas. Se observa un aumento en la actividad en los primeros minutos de la reacción. Transcurrido dicho tiempo inicial no hay cambio en la tendencia permaneciendo constante con el tiempo sin llegar a observarse desactivación del catalizador.

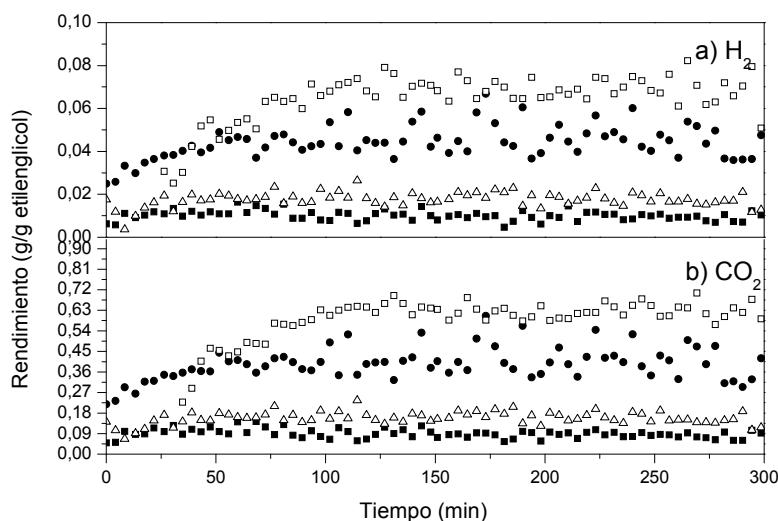


Figura 6.1 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H₂ y CO₂ en el reformado en fase acuosa del etilenglicol, influencia de la relación W/m (g cat. min/g etilenglicol), (■) 5, (Δ) 10 (●) 20 y (□) 30.

La relación W/m usada en este trabajo está relacionada con la inversa de la velocidad espacial WHSV (h⁻¹) (Ec.4.1), por lo que cuando la relación W/m aumenta la velocidad espacial disminuye, y por tanto la cantidad de reactivo que tiene que tratar el catalizador disminuye. De esta manera se puede explicar las tendencias observadas en los

rendimientos a gas al variar la relación W/m, ya que la presencia del catalizador acelera las velocidades de las reacciones WGS, metanación así como las reacciones de craqueo que permite alcanzar rendimientos experimentales más elevados (Valiente y cols., 2010).

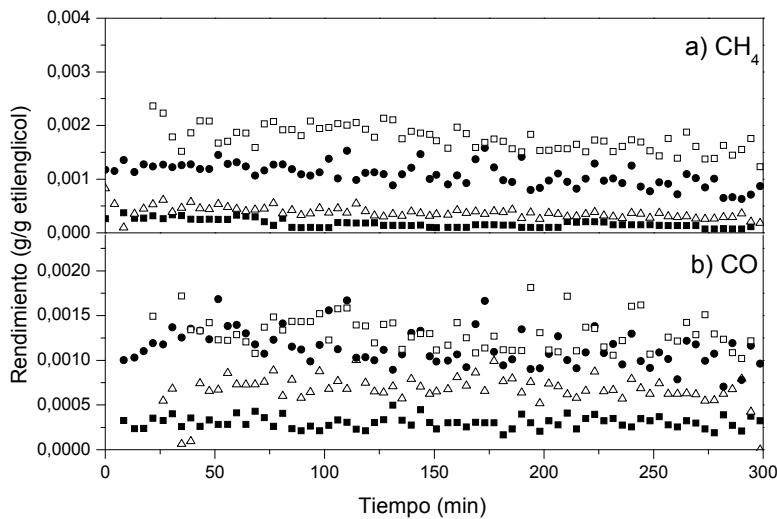


Figura 6.2 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa del etilenglicol, influencia de la relación W/m (g cat. min/g etilenglicol), (■) 5, (Δ) 10 (●) 20 y (□) 30.

Al comparar los resultados de este trabajo con los presentados por Cortright y cols. (2002) se tiene que considerar que aunque el catalizador tiene el mismo contenido en Pt y se trata de un método de preparación similar existen otras variables importantes para el proceso que no son las mismas en ambos trabajos. Cortright y cols., (2002) obtuvieron una conversión de carbono gas del 3,5% utilizando una velocidad espacial de 18 (g etilenglicol/g cat. h) y una disolución acuosa de etilenglicol del 10% en peso, 29 bar y 225 °C. En este trabajo se obtuvo una conversión de carbono a gas de 6,5% utilizando una velocidad de espacial de 12 (g etilenglicol/g cat. h) y una disolución de etilenglicol del 5% en peso con una presión similar a la del trabajo de Cortright de 33 bar y 227 °C. Por otro lado, los valores de conversión de carbono a gas en el trabajo de Cortright varían del 62% al 3,5% correspondiendo con velocidades espaciales de 0,12 y 18 (g etilenglicol/g cat. h) empleando una disolución del 10% de etilenglicol, de esta manera se observan las mismas tendencias en ambos trabajos, mostrándose como la conversión de carbono a gas disminuye al incrementarse la velocidad espacial. En el presente trabajo también disminuye la conversión de carbono a gas al aumentar la velocidad espacial del proceso pasando de una conversión del 51% al 6,5% usando velocidades espaciales que variaron entre 2 y 12 (g

etilenglicol/g cat. h), si bien la alimentación fue de un 5% de etilenglicol (Valiente y cols., 2010).

6.1.3 Influencia del tipo de catalizador empleado en el proceso

En este estudio se utilizaron catalizadores 3% Pt, 1% Pt y 28Ni/Al con el propósito de estudiar la influencia tanto de la composición del catalizador como la carga metálica del mismo sobre el proceso de APR. Los experimentos se llevaron a cabo a la temperatura de 227 °C y la presión de 33 bar. Se alimentó un caudal de 1 mL/min de una disolución acuosa de etilenglicol con una concentración del 5% en peso. En el lecho de reacción se empleó 1 g de catalizador correspondiendo con una relación W/m de 20 g cat. min/g etilenglicol. La duración de los experimentos fue de 5 h. En la Tabla 6.3 se presentan los resultados globales correspondientes a la fase gas.

Tabla 6.3 Resultados de la fase gas en el APR del etilenglicol. Influencia del tipo y composición del catalizador. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m = 20 g cat. min/g etilenglicol, WHSV = 3h⁻¹

Experimento	Ethy 6	Ethy 8	Ethy 9
Catalizador	3% Pt	1% Pt	28Ni/Al
Conversión de C a gas (%)	32,13	18,50	22,98
Rendimientos (g/g ethy)			
H₂	0,0444	0,0259	0,0246
CO₂	0,3971	0,2359	0,2283
CO	0,0011	0,0013	0,0252
CH₄	0,0011	0,0004	0,0156
C₂H₆	0,0009	0,0003	0,0020
Composición (%mol, libre de N₂ y H₂O)			
H₂	70,81	70,49	63,27
CO₂	28,75	29,06	26,72
CO	0,13	0,24	4,63
CH₄	0,22	0,15	5,03
C₂H₆	0,09	0,06	0,35
Selectividad (%)			
H₂	96,63	95,28	68,26
Alcanos	1,38	0,91	15,43

En la Tabla 6.3 se observan valores muy similares para la composición de gases, la selectividad a hidrógeno y alkanos entre los catalizadores de platino a pesar de tener cargas metálicas diferentes. Por otro lado, el catalizador de níquel muestra un comportamiento muy diferente, con un descenso en la composición de H₂ y un aumento significativo en la composición de CO y CH₄. También se encuentran diferencias significativas en las selectividades a hidrógeno y alkanos entre catalizadores con diferentes fases activas (Pt y

Ni). El catalizador 28Ni/Al muestra un acusado descenso en la selectividad a hidrógeno al igual que un importante aumento en la selectividad a alkanos, mientras que las diferentes cargas metálicas de los catalizadores de platino no afectan de forma tan relevante a ambas selectividades. La secuencia mostrada a continuación refleja la selectividad de estos catalizadores para este proceso por orden de mayor selectividad a H₂ obtenida: 3% Pt ≥ 1% Pt > 28Ni/Al (Valiente y cols., 2010). Los rendimientos a CH₄ y CO muestran un comportamiento muy distinto dependiendo del catalizador que se utilice. El catalizador 28Ni/Al proporciona elevados rendimientos a ambos gases, mientras que los catalizadores de Pt (independientemente de su carga metálica) sus rendimientos son prácticamente nulos. Esto pone de manifiesto la capacidad del níquel de craquear los enlaces C-C para producir H₂ y CO a su vez de evolucionar hacia reacciones de metanación, mientras que el platino favorece la reacción de intercambio WGS reduciendo la cantidad de CO susceptible a sufrir reacciones de metanación por el hidrógeno presente en el medio.

Los resultados obtenidos en este trabajo son concordantes con el trabajo presentado por Davda y cols. (2003b) en el cual realizaron un estudio de reformado acuoso del etilenglicol utilizando catalizadores metálicos (Ni, Pd, Pt, Ru y Rh) soportados sobre sílice. Los resultados de ese trabajo muestran como el catalizador de Ni/SiO₂ posee una baja selectividad a H₂ (42%) y alta selectividad a alkanos (31%) a una temperatura de 210 °C y 22 bar, mientras que el catalizador Pt/SiO₂ muestra alta selectividad a H₂ (77,9%) y baja selectividad a alkanos (13%) a una temperatura de 225 °C y 22 bar. Se debe considerar que en el trabajo realizado por Davda el soporte del catalizador no es el mismo cambiando considerablemente la acidez, por lo que los sitios activos de uno y otro catalizador no actuarán de manera totalmente semejante.

En la Figura 6.3 se observa los rendimientos a H₂ y CO₂ para estos catalizadores, muestran una actividad semejante si bien se observa que hay una dispersión en los resultados experimentales en el análisis del gas, siendo el responsable el controlador del nivel del separador líquido-gas con continuas aperturas y cierres de la válvula que lo regula, creando una perturbación importante en el análisis de gases, dicho procedimiento fue modificado para evitar estas oscilaciones. Otro motivo por el que se observó esta dispersión en los gases analizados fue que el lecho catalítico en un principio se colocaba sobre una placa microporosa que no deja el paso del lecho pero sí de la alimentación sin retención en la parte superior, por lo que el lecho no era fijo, lo cual también fue resuelto a partir de esta serie de experimentos.

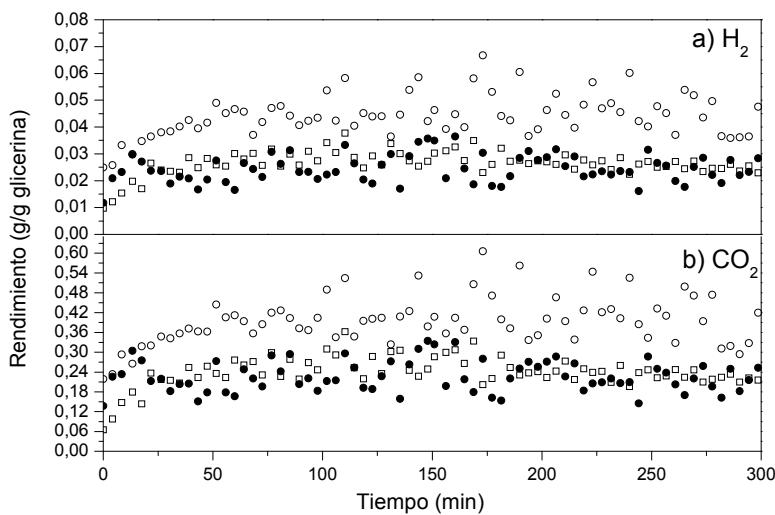


Figura 6.3 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el reformado en fase acuosa del etilenglicol, estudio del tipo y composición del catalizador, (◻) 1% Pt, (○) 3% Pt y (●) 28% Ni.

6.2 Reformado en fase acuosa de etilenglicol y glicerina. Estudio comparativo

Se han realizado experimentos con dos tipos de catalizadores con el propósito de estudiar la influencia de la composición del catalizador como la carga metálica del mismo en el proceso de APR de dos compuestos orgánicos (etilenglicol y glicerina). Para ello, se prepararon dos catalizadores de platino mediante el método de impregnación con diferentes cargas metálicas (1 y 3% en peso). Además, se preparó un catalizador de níquel por el método de coprecipitación (28Ni/Al) con una relación atómica de Ni/(Ni+Al) del 28%.

6.2.1 Comparación entre dos compuestos oxigenados: etilenglicol y glicerina. Influencia del tipo de catalizador

En las Tablas 6.3 y 6.4 se detalla las condiciones experimentales empleadas, junto con los resultados globales obtenidos en el reformado en fase acuosa de los dos compuestos orgánicos estudiados. Los experimentos se llevaron a cabo a la temperatura de 227 °C y la presión de 33 bar. Se alimentó un caudal de 1 mL/min de disolución acuosa de compuesto orgánico con una concentración del 5% en peso. En el lecho de reacción se empleó 1 g de catalizador correspondiendo con una relación W/m de 20 g cat. min/g orgánico. La duración de los experimentos fue de 5 h. En la Tabla 6.4 se muestran los resultados globales obtenidos de la fase gas correspondiente a la glicerina. Los resultados del etilenglicol se presentaron en la Tabla 6.3.

Tabla 6.4 Resultados de la fase gas en el APR de la glicerina. Influencia del tipo y composición del catalizador. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3h⁻¹.

Experimento	Gly 37	Gly 43	Gly 3
Catalizador	3% Pt	1% Pt	28Ni/Al
Conversión de C a gas (%)	27,55	9,91	16,83
Rendimientos (g/g glicerina)			
H₂	0,0330	0,0100	0,0110
CO₂	0,3580	0,1280	0,1740
CO	0,0020	0,0010	0,0130
CH₄	0,0110	0,0040	0,0160
C₂H₆	0,0010	0,0001	0,0010
Composición (%mol, libre de N₂ y H₂O)			
H₂	65,06	61,65	49,90
CO₂	31,88	34,71	36,35
CO	0,22	0,30	4,15
CH₄	2,67	3,17	9,16
C₂H₆	0,18	0,17	0,44
Selectividad (%)			
H₂	79,32	68,60	42,31
Alcanos	8,71	9,13	19,84

Los resultados presentados en las Tablas 6.3 y 6.4 corresponden a los experimentos realizados con un lecho similar al aflojado, por lo que los valores no corresponden con los mostrados en otras tablas expuestas a lo largo de este capítulo y otras secciones de esta Tesis (Ethyl 9, Gly37 y Gly 3). Este tipo de lecho favorece mejor el contacto sólido-líquido entre el lecho catalítico y la alimentación empleada, mejorando la cantidad de gas (CO₂ y CH₄ principalmente) formado en la reacción pero sin un elevado control ni reproducibilidad de los resultados obtenidos. Comparando los valores mostrados en la Tabla 6.3 y 6.4 se observa mayor rendimiento a hidrógeno al utilizar como alimentación etilenglicol para todos los catalizadores probados en este estudio. Así mismo, se obtienen unos valores similares en los rendimientos a H₂ y CO₂ utilizando los catalizadores de 1%Pt y 28Ni/Al para el reformado acuoso del etilenglicol aunque los rendimientos a CO y CH₄ son considerablemente mayores cuando el catalizador empleado es el Ni. Esta misma tendencia se observa en el reformado acuoso de la glicerina. Los catalizadores de Pt muestran composiciones gaseosas similares para ambos compuestos oxigenados. Sin embargo, el catalizador de Ni muestra un descenso significativo en el contenido de H₂ y un aumento considerable en los contenidos de CO y CH₄ al ser comparado con los catalizadores de Pt.

En la Figura 6.4 se representa la comparativa entre ambos compuestos oxigenados con los resultados globales de la conversión de carbono a gas. En esta figura se observa que

el etilenglicol muestra valores mayores para la conversión de carbono a gas que la glicerina en los tres catalizadores estudiados. Esta diferencia es más acusada al emplear el catalizador 1%Pt, donde se observan unos valores en la conversión de carbono a gas de 18,1% y 9,9% para el etilenglicol y la glicerina respectivamente. Esta disparidad es debida al número de átomos de carbono que posee el compuesto orgánico alimentado, siendo más favorable el craqueo catalítico en una molécula de dos átomos de carbono que en una de tres, ya que las energías de enlace varían, así como el impedimento estérico de los grupos –OH. El craqueo catalítico de la glicerina da lugar a la liberación de H₂ y CO junto con una molécula de etilenglicol (**ruta I**; *Esquema 5.1*), mientras que el etilenglicol además de H₂ y CO se obtiene metanol (**ruta 1.1**; *Esquema 5.1*) por lo que requiere de menor cantidad de energía.

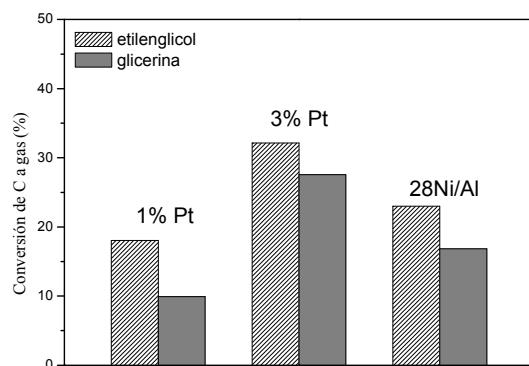


Figura 6.4 Conversión de carbono a gas en el APR de etilenglicol y glicerina con catalizadores de Pt y Ni.

En las Figuras 6.5 y 6.6 se representa la influencia del catalizador y del compuesto oxigenado en la selectividad a hidrógeno y la selectividad a alkanos respectivamente. La selectividad a hidrógeno es mayor empleando etilenglicol en el proceso que al emplear glicerina para los tres catalizadores estudiados. Esta diferencia se observa que es menor cuando el catalizador empleado para el reformado es el 3% Pt. Esta misma tendencia fue observada en el trabajo realizado por Davda y cols. (2005), ya que la selectividad a H₂ aumenta por orden según la naturaleza de la alimentación de la siguiente forma: glucosa < sorbitol < glicerina < etilenglicol < metanol. Además, la tendencia contraria se observó en la selectividad a alkanos que es mucho mayor al emplear glicerina que etilenglicol.

Los catalizadores de platino, independientemente de la carga metálica, muestran valores muy similares de selectividad a hidrógeno y alkanos al comparar cada compuesto oxigenado por separado. El comportamiento general de los catalizadores de platino es de

altas selectividades a hidrógeno y bajas selectividades a alkanos. Sin embargo, el catalizador de níquel actúa de forma diferente disminuyendo considerablemente la selectividad a hidrógeno (68,3% y 42,3% reformando etilenglicol y glicerina respectivamente) además de un aumento significativo en la selectividad a alkanos (15,4% y 19,8% reformando etilenglicol y glicerina respectivamente).

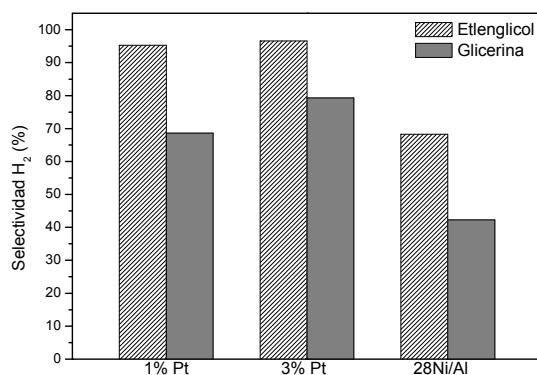


Figura 6.5 Selectividad a hidrógeno en el APR de etilenglicol y glicerina con catalizadores de Pt y Ni.

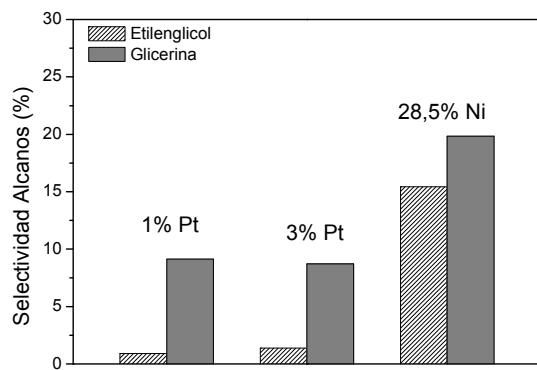


Figura 6.6 Selectividad a alkanos en el APR de etilenglicol y glicerina con catalizadores de Pt y Ni.

Al comparar estos resultados obtenidos con los que obtuvieron Davda y cols., (2005), quienes estudiaron la influencia de los distintos factores que afectan a la selectividad en el reformado en fase acuosa teniendo en cuenta la cinética del proceso, se observan tendencias similares en ambos estudios. Dependiendo de los factores que se estudien se puede guiar el proceso a la obtención de mayores selectividades a hidrógeno o bien, si se desea, obtener mayores selectividades a alkanos. Dentro de estos factores se encuentra el centro metálico o activo del catalizador, siendo los más selectivos a hidrógeno el Pt, Pd seguido por el catalizador bimetálico NiSn y por último el Ni. Los menos

selectivos a hidrógeno, y a su vez más selectivos a alkanos, son Ru y Rh. Otro factor que destacan en ese trabajo Davda es la alimentación utilizada en el proceso, los compuestos orgánicos con más de un grupo –OH (polialcoholes) en su estructura proporcionan mayores selectividades a hidrógeno que los azúcares y dentro de estos polialcoholes, cuanto mayor número de átomos de carbono tenga la molécula menor selectividad a hidrógeno, ya que parte del hidrógeno generado es consumido mediante los mecanismos que se producen paralelamente en el proceso, como la metanación y la hidrogenación en los líquidos generados (1,2-propanodiol principalmente).

6.2.2 Caracterización del catalizador después de la reacción de reformado en fase acuosa

Con la finalidad de obtener información a partir de los catalizadores una vez transcurrida la reacción de APR de glicerina se realizó la caracterización de los catalizadores 28Ni/Al (Gly 3) y 3% Pt (Gly 37) mediante diversas técnicas como son el XRD y SEM. El análisis de XRD se llevó a cabo con el objetivo de conocer las fases cristalinas presentes en el catalizador después de la reacción, mientras que el análisis por SEM muestra la morfología del catalizador.

En la Figura 6.7 se representan los difractogramas de los dos catalizadores empleados, fresco y usado, en la reacción con una alimentación de 5% en peso de glicerina. Los catalizadores frescos presentan picos más anchos y asimétricos, en especial el catalizador 3% Pt, que los catalizadores usados observándose un aumento considerable en la cristalinidad de las fases, y por tanto tamaños mayores en las cristalitas. En el catalizador de platino después de la reacción aparece la presencia de una fase cristalina de carbono lo que indicaría la presencia de coque sobre la superficie del catalizador ($2\theta = 26^\circ$ y 55°). Sin embargo, esta fase no se observa en el catalizador de Ni. Además, se observa la disminución en la intensidad de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se ha transformado en su mayor parte en una nueva fase cristalina. Esta nueva fase cristalina se percibe tanto en el catalizador de Pt como en el de Ni después de la reacción, la cual ha sido identificada como bohemita (AlOOH), esta fase se trata de un hidróxido de aluminio el cual se produce al trabajar en medios acuosos. Al comparar los resultados obtenidos con la muestra antes de la reacción, para el catalizador de Ni, la mayor diferencia se observa en una gran disminución en la intensidad de la fase de NiO ($2\theta = 35^\circ$, 43° y 63°) y la aparición de la fase metálica del níquel ($2\theta = 52^\circ$ y 76°) mostrando que el catalizador sigue activo una vez finalizada la reacción.

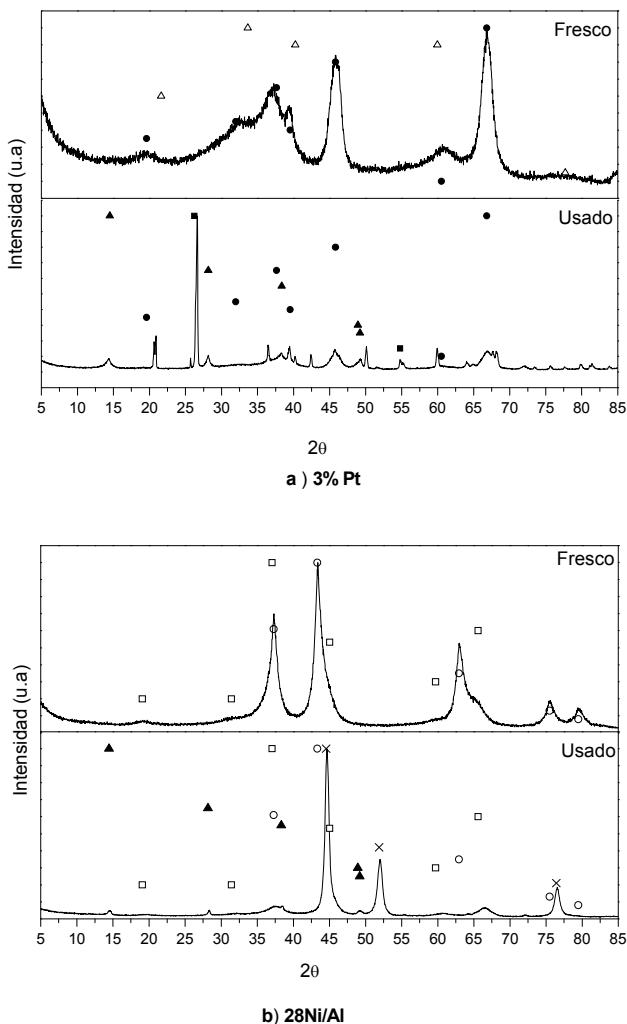


Figura 6.7 Difractogramas de los catalizadores a) 3% Pt y b) 28Ni/Al antes y después de la reacción. Patrones empleados: (Δ) PtO_2 , (\bullet) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (\blacksquare) Carbono, (\circ) NiO , (\square) NiAl_2O_4 , (\times) Ni y (\blacktriangle) bohemita (AlOOH).

Las imágenes SEM se tomaron con en un microscopio electrónico JEOL-JSM 6400 capaz de generar imágenes de electrones secundarios y electrones retrodispersados acelerados con un voltaje comprendido entre 0.2 y 40 kV. La Figura 6.8 presenta las imágenes obtenidas mediante SEM del catalizador 3% Pt/ Al_2O_3 y el catalizador 28Ni/Al frescos y después de la reacción con glicerina al 5% en peso. Los catalizadores frescos muestran una estructura porosa de aspecto globular, tanto el de níquel como el de platino.

No se observa carbón filamentoso o whiskers después de la reacción que pudiera hacer pensar que se produjera deposición de ese tipo de carbono sobre el catalizador durante la reacción. Una vez transcurrida la reacción estos catalizadores fueron separados del lecho y analizados nuevamente, observándose una nueva estructura laminar o interlaminar que se

asocia con la aparición de una fase cristalina, la bohemita (AlOOH), la cual ha sido identificada mediante XRD como se muestra en la Figura 6.7.

La estructura laminar de bohemita ha sido identificada y analizada en numerosos artículos y trabajos. Al-Sheeha y cols., (2008) centraron su estudio en el reciclaje de catalizadores usados provenientes de la industria petrolera para la recuperación de los metales apoyándose en que muchos de estos catalizadores usan como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mostraron que mediante un tratamiento hidrotérmico a bajas temperaturas (150-250 °C), el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma en bohemita, al igual que en el reformado en fase acuosa, debido a las condiciones de trabajo empleadas.

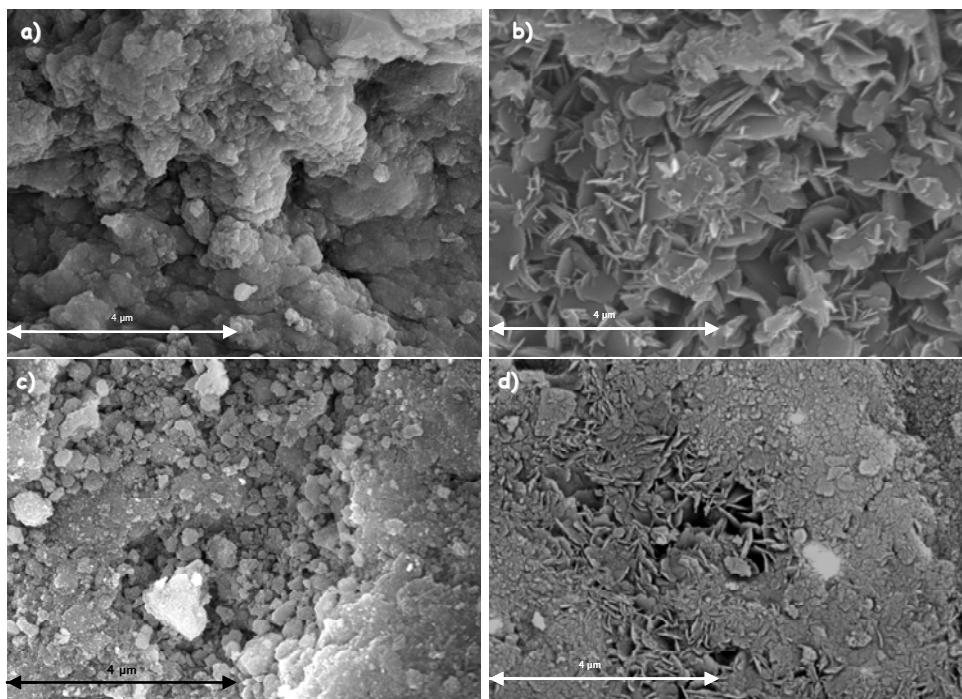


Figura 6.8 Fotografías SEM de los catalizadores a) y b) 28Ni/Al antes y después de la reacción c) y d) 3% Pt antes y después de la reacción respectivamente.

6.3 Reformado en fase acuosa de glicerina. Estudio de variables operacionales

Se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las variables operacionales presión, temperatura de reacción, concentración de glicerina en la alimentación, caudal de alimentación y relación W/m en el APR de glicerina. Para ello, se han mantenido todas las variables operacionales fijas a excepción de la que es objeto de estudio.

El catalizador utilizado ha sido el 28Ni/Al, se trata de un catalizador preparado por coprecipitación con un contenido relativo de átomos de Ni, Ni/(Ni+Al), del 28%. Este

catalizador se calcinó a 750 °C durante 3 h y previo a la reacción de reformado en fase acuosa se redujo con un caudal de H₂ de 100 cm³N/min a 650 °C durante 1 h. En todos los experimentos el lecho de reacción, formado por catalizador y arena, se colocó en el reactor entre tapones de lana de vidrio para conseguir un lecho fijo. La reacción de APR tuvo una duración de 5 h. Además, en todos los experimentos se ha conseguido un cierre de balance del 100±5%, lo que garantiza su correcta realización.

En el tratamiento de los resultados se ha distinguido entre productos gaseosos y líquidos. Los resultados de la fase gas se han presentado en tablas y gráficas. Las tablas muestran los resultados globales e incluyen la conversión de carbono a gas, la composición del gas (% moles en base libre de N₂ y H₂O) y las selectividades a H₂ y alcanos. Se presentan también gráficas de evolución de los rendimientos a los distintos gases (H₂, CO₂, CH₄ y CO) con el tiempo. Los resultados de la fase líquida se presentan a su vez en tablas que muestran la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a líquidos y la selectividad a los distintos productos analizados en base a carbono.

6.3.1 Influencia de la presión del sistema

Con el propósito de estudiar como afecta la presión del sistema sobre el APR de glicerina se realizaron experimentos a distintas presiones comprendidas entre 27 y 39 bar. La temperatura de reacción de 227 °C se asignó a partir de bibliografía consultada sobre reformado en fase acuosa (Cortright y cols., 2002). Una vez determinada la temperatura de trabajo es necesario fijar la presión del sistema; mediante el diagrama de fases del agua y el equilibrio líquido-vapor a dicha temperatura, se ha establecido como presión mínima 27 bar de presión relativa para asegurar que la reacción transcurre en fase líquida, hallándose esta presión muy próxima al punto de burbuja, lo que implica que una parte de la alimentación se puede encontrar como mezcla entre líquido-vapor. El reformado con vapor de compuestos oxigenados a bajas temperaturas está limitada por sus presiones de vapor, a través de este proceso en fase líquida es posible producir hidrógeno a partir de compuestos que tienen volatilidad limitada a bajas temperaturas puesto que no es necesario su vaporización.

Otras condiciones de operación fueron 1 g de catalizador 28Ni/Al en el lecho de reacción, un caudal de alimentación de 1 mL/min y una concentración de glicerina en la

alimentación del 5% en peso, por tanto la relación W/m empleada fue de 20 g cat. min/ g glicerina. Esta relación W/m corresponde a una velocidad espacial WHSV de 3 h⁻¹.

6.3.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos

En la Tabla 6.5 se presentan los resultados globales correspondientes a la fase gas. En esta tabla se observa como la conversión de carbono a gas está influenciada al variar la presión del sistema desde 27 a 39 bar. En estos resultados se advierte un incremento en la conversión de carbono a gas del 10,9% al 22,8% en los extremos del intervalo de presión estudiado. A la presión de 27 bar y la temperatura de 227 °C la alimentación se encuentra muy próxima al punto de burbuja del equilibrio líquido-vapor, y por tanto debido a la baja volatilidad de la glicerina a esta presión no se favorece tanto la reacción del craqueo catalítico (Ec.2.2) de la glicerina ni la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3) como a presiones mayores, viéndose reducida la cantidad de CO₂ producido (27 bar: 0,1197 g/g gly; 39 bar: 0,2084 g/g gly) afectando en gran medida la conversión de carbono a gas.

Al aumentar la presión a temperatura constante se obtiene un equilibrio en la mezcla líquido y vapor (a 30 y 33 bar apenas hay variación en la conversión de carbono a gas) si se continua subiendo la presión se alcanza el punto de rocío y se llega a sobrepasar teniendo toda la alimentación dentro del reactor en fase líquida aumentando la producción del CO₂. En cuanto a la composición del gas, se observa que el contenido de H₂ y CO disminuye al incrementar la presión del sistema, mientras que el contenido en CO₂ y CH₄ aumenta de forma considerable. Al aumentar la presión la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3) y la metanación del CO (Ec.2.4) resultan favorecidas disminuyendo los rendimientos a H₂ y CO e incrementando el CO₂ y el CH₄. La presión influye sobre las reacciones de metanación y Fischer Tropsch que van a estar favorecidas hacia la producción de metano e hidrocarburos mayores (C₂H₆ y C₃H₈) a altas presiones. Estas reacciones consumen H₂ y CO lo que explica el menor contenido de estos gases a altas presiones.

Comparando los resultados obtenidos de las Tablas 6.1 y 6.5 referentes a los dos tipos de alimentación estudiada (etilenglicol y glicerina), se observa un incremento del 73% en la conversión del carbono a gas desde 27 a 36 bar en el APR de glicerina, mientras que en el APR de etilenglicol (Tabla 6.1) para este mismo intervalo de presión el incremento fue del 49%. Al compararse estos datos debe tenerse en cuenta que la relación W/m empleada no fue la misma y el catalizador también fue distinto. Por otro lado, la composición del gas

y la selectividad a H_2 y alkanos difieren considerablemente entre ambas alimentaciones, siendo notablemente inferior al alimentar glicerina, si bien hay que destacar el empleo de diferentes catalizadores. En el estudio de la presión alimentando etilenglicol se empleó un catalizador impregnado basado en el Pt (Pt/Al_2O_3), mientras que el estudio realizado con glicerina se utilizó un catalizador coprecipitado basado en el níquel (28Ni/Al).

Tabla 6.5 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Influencia de la presión del sistema.

Condiciones experimentales: 227 °C, $W/m = 20\text{ g cat. min/g glicerina}$, $WHSV = 3h^{-1}$, 5% glicerina, 1 mL/min.

Experimento	Gly 1	Gly 2	Gly 3	Gly 4	Gly 5
Presión (bar)	27	30	33	36	39
Conversión de C a gas (%)	10,90	15,89	16,88 ± 3,19	18,83	22,77
Composición (%mol, libre de N_2 y H_2O)					
H_2	46,33	41,60	38,54 ± 2,52	35,59	33,34
CO_2	41,54	42,35	43,78 ± 1,40	43,43	43,34
CO	1,10	0,61	1,01 ± 0,35	0,45	0,37
CH_4	10,24	14,36	15,55 ± 1,87	19,21	21,59
C_2H_6	0,62	0,88	0,91 ± 0,20	1,09	1,15
C_3H_8	0,17	0,20	0,20 ± 0,02	0,23	0,21
Selectividad (%)					
H_2	36,33	29,87	26,4 ± 2,79	23,14	20,96
Alkanos	21,97	28,01	28,6 ± 2,64	33,45	35,89

Los rendimientos a gases (Figuras 6.9 y 6.10) permanecen estables con el tiempo a pesar del aumento de la presión del sistema, sin observarse desactivación del catalizador. El rendimiento a H_2 es ligeramente superior al trabajar a 39 bar sin embargo, no se aprecian diferencias significativas entre los valores obtenidos a pesar de que un aumento en la presión conlleva un incremento en la reacción de intercambio WGS ya que, parte del hidrógeno que se produce en esa reacción es consumido en la metanación del CO, la cual también se encuentra favorecida a presiones más altas, y otras hidrogenaciones como en la obtención del producto 1,2-propanodiol como corrobora el trabajo realizado por Wawrzetz y cols. (2010).

Por otro lado, el rendimiento a CO_2 claramente está favorecido a presiones altas. El rendimiento a CH_4 muestra la misma tendencia que el CO_2 , ya que la metanación del CO de nuevo está beneficiada al trabajar a altas presiones, esta misma observación fue realizada por Shabaker y Dumesic (2004b) incrementándose la proporción de metano producido a altas presiones de trabajo. Por el contrario, el CO no le afecta directamente la presión, según la termodinámica del proceso (Shabaker y cols., 2003a), si bien se consume en la reacción de metanación, lo cual sí está influenciado por la presión.

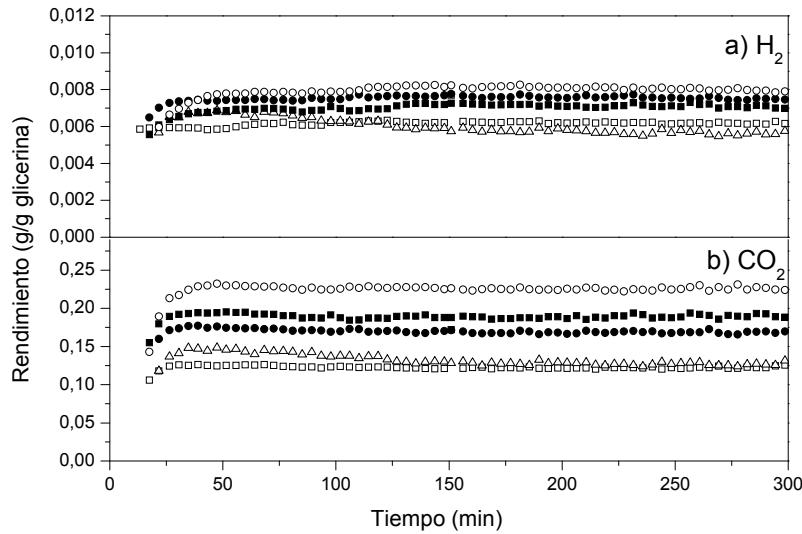


Figura 6.9 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el reformado en fase acuosa de glicerina. (◻) 27 bar, (●) 30 bar, (Δ) 33 bar, (■) 36 bar, (○) 39 bar.

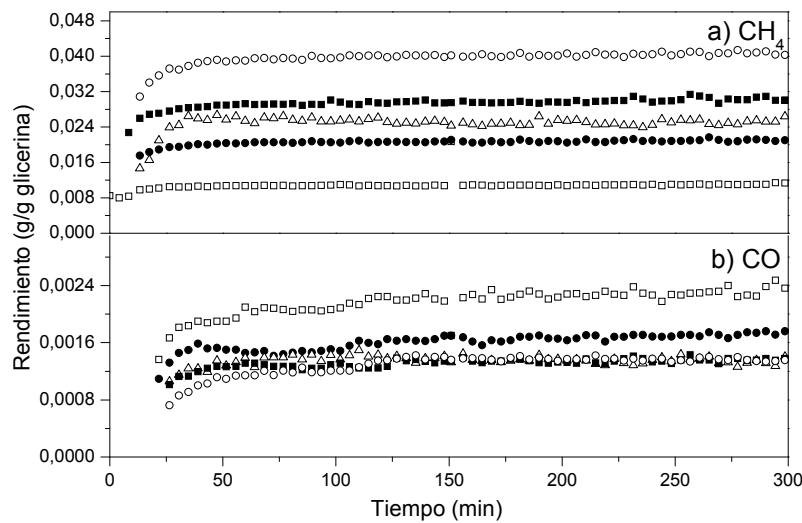


Figura 6.10 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa de glicerina. (◻) 27 bar, (●) 30 bar, (Δ) 33 bar, (■) 36 bar, (○) 39 bar.

En la bibliografía consultada no se ha encontrado para el reformado en fase acuosa de glicerina el estudio de la influencia de la presión a temperatura constante. Los distintos trabajos estudian la influencia simultánea de presión y temperatura (Shabaker y cols., 2004a; Luo y cols., 2008; Manfro y cols., 2011; Özgür y Uysal, 2011). Shabaker y cols., 2004a encontraron un aumento de la conversión de carbono a gas, una disminución del contenido en H_2 y de la selectividad a H_2 , además del aumento del contenido en CH_4 en el gas y de la selectividad a alcanos con el incremento de la presión y de la temperatura,

utilizando un catalizador Pt/ γ -Al₂O₃. Luo y cols., 2008 observaron el aumento del rendimiento a H₂ con el incremento de la presión y temperatura empleando también un catalizador Pt/ γ -Al₂O₃. Manfro y cols., 2011 empleando un catalizador Ni/CeO₂ observaron mayor conversión de glicerina a mayor presión y temperatura así como un gas con menor contenido en H₂. Estas mismas tendencias fueron observadas en el trabajo realizado por Özgür y Uysal, 2011 utilizando un reactor discontinuo y una disolución de glicerina del 80% en peso.

6.3.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos

En la Tabla 6.6 se presentan los resultados globales correspondientes a la fase líquida analizada después de tener lugar la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Se realizaron dos réplicas del experimento Gly 3, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

Tabla 6.6 Resultados de la fase líquida en el APR de la glicerina. Influencia de la presión del sistema. Condiciones experimentales: 227 °C, W/m = 20 g cat. min/g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5% glicerina, 1 mL/min.

Experimento	Gly 1	Gly 2	Gly 3	Gly 4	Gly 5
Presión (bar)	27	30	33	36	39
Conversión global glicerina (%)	41,67	51,90	55,57±3,74	56,09	64,91
Conversión de C a líquidos (%)	19,28	24,06	26,65±1,11	26,83	28,03
Selectividad (% base C)					
Acetaldehído	1,12	0,69	0,87±0,45	0,64	0,56
Acetona	0,42	0,40	0,42±0,10	0,36	0,35
MeOH	2,00	2,31	1,99±0,34	2,42	3,01
EtOH	13,20	12,56	14,29±0,53	13,07	14,67
Acetol	17,26	11,27	15,24±6,74	10,44	8,33
HAc	0,55	0,34	0,46±0,13	0,31	0,41
Ác. Propanoico	0,13	0,10	0,24±0,21	0,10	0,09
1,2-propanodiol	39,27	42,92	43,72±2,74	42,39	42,28
Etilenglicol	26,05	29,41	22,76±4,01	30,25	30,29

En esta tabla se muestra como la conversión global de glicerina aumenta al incrementar la presión del sistema de forma significativa (27 bar: 41,7%; 39 bar: 64,9%), así como un pequeño crecimiento en la conversión de carbono a líquidos (27 bar: 19,3%; 39 bar: 28,0%), mostrando como influye la presión sobre los productos líquidos obtenidos. La modificación de la presión del sistema afecta a la cantidad de reactivo que se transforma en productos, tanto líquidos como gaseosos, pero no afecta de manera significativa en la selectividad de los productos líquidos, y por tanto no favorece una u otra ruta de reacción, pero sí influye en las conversiones tanto global como de carbono a productos líquidos.

Shabaker y cols., (2004a) observaron un incremento en la conversión de carbono a líquidos con el aumento de la presión y temperatura de la reacción al igual que en este trabajo.

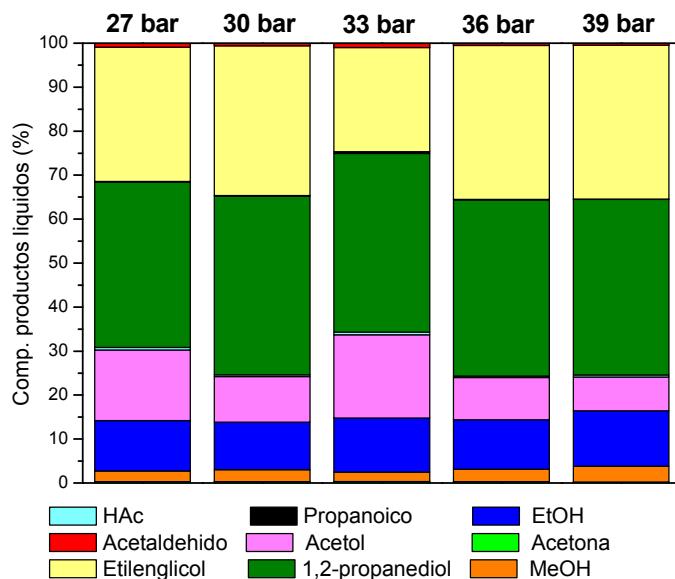


Figura 6.10 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Influencia de la presión del sistema

Los productos líquidos mayoritarios que se obtienen en la reacción son: EtOH, acetol, 1,2 - propanodiol y etilenglicol, todos ellos intermedios para la obtención de otros productos minoritarios. En la Figura 6.10 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción. No se observan diferencias significativas entre las selectividades ni las composiciones obtenidas a 1,2-propanodiol al variar la presión del sistema, por lo que este producto no se está afectado por esta variable. Sin embargo, la presión si influye considerablemente en los rendimientos obtenidos a este producto (27 bar: 0,0626 g/ g gly; 39 bar: 0,0980 g/ g gly) generándose en mayor proporción. La selectividad hacia acetol (**ruta II; Esquema 5.9**), se encuentra íntimamente relacionada con la producción de 1,2-propanodiol, ya que mediante la hidrogenación del acetol se obtiene dicha molécula, observándose que tiende a descender conforme se aumenta la presión del sistema, lo que indica que la deshidratación de la glicerina del grupo hidroxilo terminal de la molécula de glicerina al aumentar la presión se inhibe. Este hecho se puede interpretar como que a mayores presiones se produce mayor número de hidrogenaciones del acetol formado disminuyendo de esta manera la selectividad a acetol, y aumentando la cantidad de 1,2-propanodiol producido sin prácticamente afectar en su selectividad pero si en su rendimiento.

Por otro lado, el craqueo de la molécula de glicerina (**ruta I**; *Esquema 5.1*), da lugar en una primera etapa a una molécula de etilenglicol, junto con los gases que esta reacción genera (H_2 y CO). El etilenglicol muestra una ligera tendencia de incremento en su selectividad conforme se aumenta la presión del sistema a temperatura constante, indicando que se favorece la Ruta I, es decir, el craqueo catalítico de la glicerina o la rotura de los enlaces C-C, produciéndose de esta forma mayor cantidad de hidrógeno para que tengan lugar las reacciones de hidrogenación y metanación (principalmente del CO).

Por último, otro de los compuestos mayoritarios de la corriente líquida es el EtOH, que según el *Esquema 5.5* proviene de la deshidratación seguida de una hidrogenación de la molécula de etilenglicol (**ruta 1.2**). La tendencia con la selectividad a este producto es prácticamente invariable al modificar la presión, al igual que con el 1,2-propanodiol. Sin embargo, este producto está relacionado con la formación del etilenglicol en el proceso, por tanto la presión no afecta en la selectividad del catalizador por esta reacción, pero sí en la cantidad de producto formado aumentando el rendimiento a EtOH con la presión (27 bar: 0,004 g/g gly; 30 bar: 0,006 g/ g gly; 33 bar: 0,005 g/ g gly; 36 bar: 0,007 g/ g gly; 39 bar: 0,009 g/g gly). La presión más alta estudiada, 39 bar, está relacionada con la cantidad de CH_4 producido en el proceso a través del craqueo catalítico del EtOH como se muestra en el *Esquema 5.6* dando lugar a H_2 , CO y CH_4 , explicándose de esta forma el aumento de la selectividad a alkanos con la presión (*Tabla 6.5*).

En la *Figura 6.11* se muestra la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos. Al analizar las distintas presiones empleadas en este estudio se observa que la mayor conversión global de la alimentación lo proporciona la presión más alta, 39 bar. La modificación de la presión del sistema afecta a la cantidad de reactivo que se transforma en productos, en este caso tanto líquidos como gaseosos, ya que la conversión de carbono a gas como de carbono a líquidos aumenta conforme se incrementa la presión. Al incrementar la presión a temperatura constante, se obtienen mayores conversiones de carbono a gas debido a un aumento en el rendimiento a CO_2 y CH_4 , ya que a estas presiones se favorece tanto la reacción de intercambio WGS como la metanación del CO . Del mismo modo, se obtienen también mayores conversiones de carbono a líquidos, en este caso debido principalmente a que se obtienen mayores rendimientos a etilenglicol, porque se favorece la ruptura de enlaces C-C y hay mayor producción de H_2 y CO , a etanol y a 1,2-propanodiol, ya que se producen con mayor

facilidad la hidrogenación del acetol porque aumenta la solubilidad del H₂ en la fase líquida.

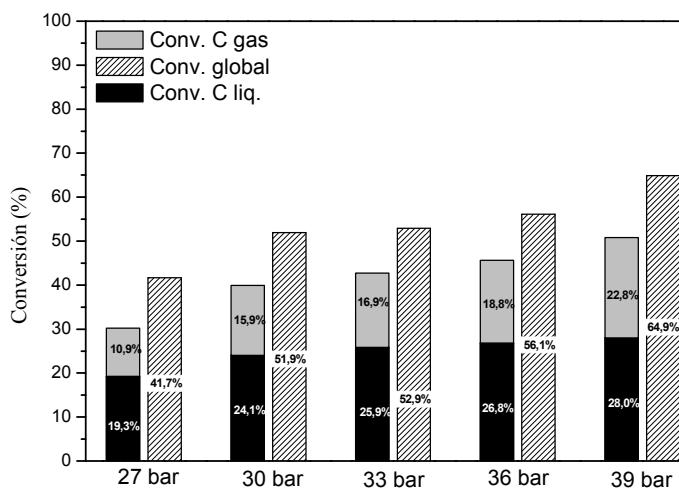


Figura 6.11 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas y de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa. Influencia de la presión del sistema

Se realizaron análisis sobre el catalizador usado tras la reacción con la finalidad de observar y cuantificar la aparición de carbono depositado sobre la superficie del mismo. El análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) se llevó a cabo para cuantificar y caracterizar los depósitos carbonosos formados sobre la superficie del catalizador. Se utilizó una mezcla 5% de O₂/Ar con un caudal de 30 cm³ N/min, desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una rampa de 10 °C/min. El CO₂ generado fue medido con un espectrómetro de masas. Los análisis se realizaron en el Instituto de Carboquímica (ICB) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Tabla 6.7 Resultados de la cuantificación del carbono analizado mediante TPO y análisis elemental del catalizador 28Ni/Al después de la reacción a 30 y 39 bar

Presión (bar)	mg C/ g catalizador	
	TPO	Análisis elemental
30	22	17
39	119	131

En la Tabla 6.7 quedan reflejados los resultados de la cuantificación del carbono encontrado en la superficie del catalizador (28Ni/Al) a dos presiones (30 y 39 bar) mediante dos técnicas (análisis elemental y TPO), observándose un considerable incremento de residuos carbonosos al aumentar la presión a 39 bar, aproximadamente unas cinco veces más. Estos resultados explicarían que la diferencia encontrada entre la conversión global a

glicerina y la suma de la conversión de carbono a gas y líquido sea mayor a 39 bar (alrededor del 14%), mientras que para el resto de presiones analizadas permanecen prácticamente invariables, alrededor del 10%, ya que los depósitos carbonosos no se han tenido en cuenta.

En la representación gráfica del TPO (Figura 6.12) se observan dos picos en diferentes proporciones dependiendo de la presión empleada en el proceso. El primer pico aparece en un intervalo comprendido entre 300-400 °C, mientras que el segundo pico se observa en un intervalo entre 400-700 °C. A la presión de 39 bar el segundo pico es el mayoritario correspondiendo prácticamente con el contenido total de carbono depositado sobre la superficie del catalizador, mientras que apenas se observa ese pico a 30 bar.

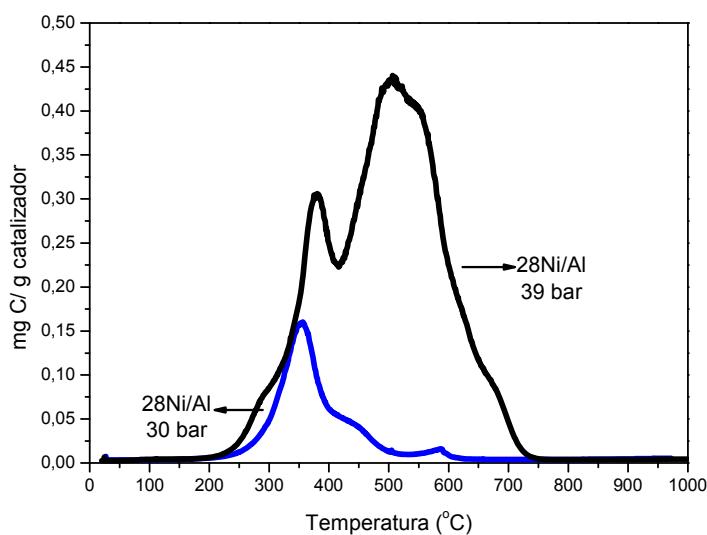


Figura 6.12 Perfil de TPO del catalizador 28/Ni/Al usado en el APR de glicerina a 30 y 39 bar

El primer pico (300-400 °C) está relacionado con la oxidación de hidrocarburos (especies CH_x) o compuestos oxigenados (especies CH_xO_y) adsorbidos en los sitios activos del metal del catalizador. La señal de este pico de CO_2 quedó constatado también en los trabajos realizados por Bayraktar y Kugler (2002) y por Wen y cols., (2008). Bayraktar observó este pico a una temperatura de oxidación de 300 °C al caracterizar el coque generado en el craqueo catalítico de derivados del petróleo en lecho fluidizado, mientras que en el trabajo de Wen se detectó alrededor de 250 °C al reformar glicerina en fase acuosa empleando catalizadores con distintas fases metálicas y soportes. El amplio pico que se observa en la Figura 6.12 en el intervalo entre 400-700 °C también está reflejado en los

trabajos de Bayraktar y Wen, relacionándolo con la oxidación del coque formado por la acción de los sitios más ácidos del catalizador.

6.3.2 Influencia de la temperatura de reacción

Con el objetivo de estudiar como afecta la temperatura de reacción en el proceso de APR de la glicerina, se realizaron experimentos a temperaturas comprendidas entre 222 y 237 °C. La presión se mantuvo constante a 33 bar de presión relativa, por lo que la temperatura correspondiente al equilibrio líquido-vapor es de 241 °C y se fijó una temperatura máxima de 237 °C para asegurar que la reacción se lleva a cabo en fase líquida. Otras condiciones de operación fueron 1 g de catalizador 28Ni/Al en el lecho de reacción, 1 mL/min de caudal de alimentación con una concentración de glicerina del 5% en peso, lo que equivale a una relación W/m de 20 g cat. min/ g glicerina.

6.3.2.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos

Las condiciones de operación quedan detalladas en la Tabla 6.8 donde se muestran los resultados globales obtenidos de la fase gas. En esta tabla se observa cómo influye la temperatura de reacción entre 222 y 237 °C en los resultados obtenidos como es la conversión de carbono a gas. A la presión constante de 33 bar se observa como aumenta la conversión del 12,9% al 18,3% al incrementar la temperatura de la reacción de 222 a 237°C. Las composiciones muestran como al aumentar la temperatura se incrementa el contenido de H₂ y CO (se favorece el craqueo catalítico de la glicerina), y a su vez disminuye el contenido de CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈ producidos, indicando que la reacción de intercambio WGS, metanaciones y reacciones de Fischer Tropsch no están favorecidas al aumentar la temperatura de la reacción.

Por otro lado, la selectividad a hidrógeno se incrementa a medida que se eleva la temperatura de la reacción, para las temperaturas intermedias de trabajo 227 y 232 °C apenas se observa variación en estos valores (26 y 28% respectivamente), mientras que al aumentar la temperatura hasta 237 °C se aprecia un notable incremento hasta un valor del 37,4% indicando que a presión constante una elevación en la temperatura favorece la reacción de craqueo catalítico (Ec.2.2) aumentando el contenido de CO e H₂ siendo termodinámicamente más favorable a mayor temperatura.

Tabla 6.8 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Influencia de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales: 33 bar, $W/m=20$ g cat. min/g glicerina, $WHSV = 3h^{-1}$, 5% glicerina y 1 mL/min.

Experimento	Gly 6	Gly 3	Gly 7	Gly 8
T reacción (°C)	222	227	232	237
Conversión de C a gas (%)	12,89	16,88 ± 3,19	18,66	18,30
Composición (%mol, libre de N ₂ y H ₂ O)				
H ₂	32,82	38,54 ± 2,52	40,44	47,01
CO ₂	47,19	43,78 ± 1,40	43,23	40,19
CO	0,43	1,01 ± 0,35	0,64	1,58
CH ₄	18,24	15,55 ± 1,87	14,67	10,48
C ₂ H ₆	1,10	0,91 ± 0,20	0,85	0,58
C ₃ H ₈	0,22	0,20 ± 0,02	0,19	0,16
Selectividad (%)				
H ₂	20,45	26,4 ± 2,79	28,51	37,39
Alcanos	30,67	28,6 ± 2,64	27,83	22,48

En las Figuras 6.13 y 6.14 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos a los principales gases obtenidos en el proceso, no se observa desactivación del catalizador con la evolución del tiempo de reacción.

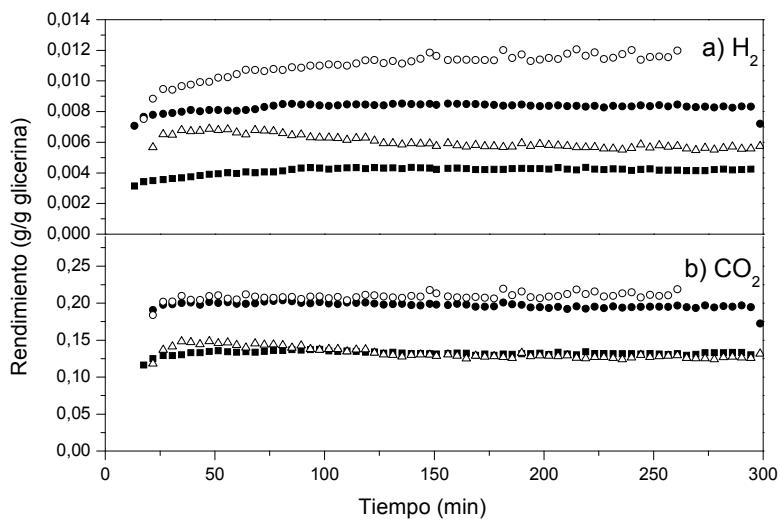


Figura 6.13 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H₂ y CO₂ en el reformado en fase acuosa de glicerina. (■) 222 °C, (Δ) 227 °C, (●) 232 °C, (○) 237 °C.

El rendimiento a H₂ (Figura 6.13) es mayor cuanto mayor es la temperatura de trabajo, si bien se observa un ligero aumento conforme avanza el tiempo de reacción a la temperatura de 237 °C, mientras que para el resto de temperaturas las tendencias son constantes o incluso para la temperatura de 227 °C se observa un ligero descenso en el rendimiento a H₂ obtenido. Por otro lado, en el rendimiento a CO₂ hay dos tendencias marcadas obteniéndose mayores rendimientos con las temperaturas más elevadas (232 y

237 °C) y menores rendimientos a temperaturas más moderadas (222 y 227 °C). Este hecho sugiere que apenas hay variación en la reacción WGS en estos dos intervalos de temperaturas, por lo que la diferencia es tan pequeña que la variación en ese incremento de temperatura no afecta en concreto a esta ruta de reacción dentro del proceso global.

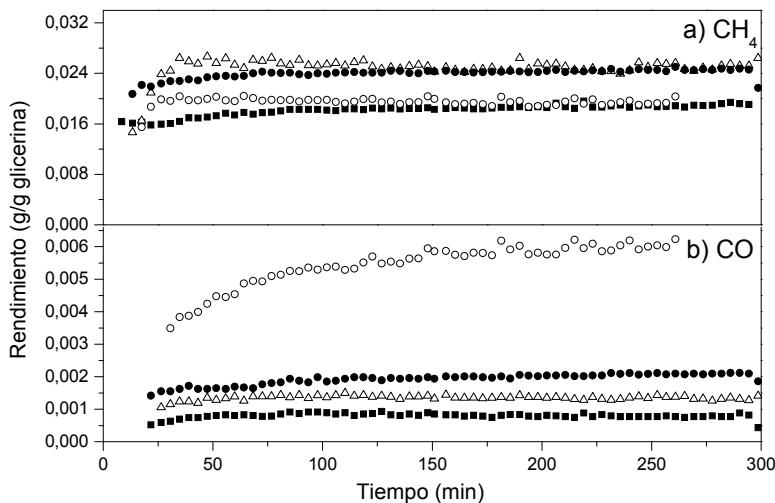


Figura 6.14 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa de glicerina. (■) 222 °C, (Δ) 227 °C, (●) 232 °C, (○) 237 °C.

El rendimiento a CO (Figura 6.14) aumenta conforme se incrementa la temperatura de reacción, al igual que con el rendimiento a H_2 , si bien a la temperatura de 237 °C se observa un salto en el incremento muy significativo (222 °C: 0,0007 g CO/g gly; 237 °C: 0,0050 g CO/g gly). Una porción del H_2 y el CO que se genera en este proceso proviene de una deshidrogenación/descarbonilación de la glicerina alimentada (**ruta I**; Esquema 5.1), si bien una gran mayoría del CO sufre otras reacciones donde se consume como en la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3) donde a su vez se forma más H_2 , y reacciones de metanación (Ec.2.4) donde parte del H_2 producido es consumido, por tanto se puede concluir que al aumentar la temperatura de reacción se incrementa el contenido de H_2 obtenido siempre y cuando el contenido de CO también aumente, ya que indica que el H_2 no se consume en reacciones de metanación. Este hecho también quedó reflejado en el trabajo realizado por Luo y cols., (2008), desarrollando un estudio termodinámico sobre el proceso de APR, donde concluyeron que el contenido en CO depende exclusivamente de la temperatura de la reacción mientras que el H_2 y el CO_2 dependen tanto de la temperatura como de la presión. A altas temperaturas se favorece la producción de H_2 siempre y cuando aumente la concentración de CO. Por este motivo se observa un gran descenso en el nivel de CH_4 .

obtenido a la temperatura de 237 °C porque no se producen tantas reacciones de metanación.

La reacción de reformado globalmente es endotérmica, por lo que el aumento de la temperatura va a conllevar un incremento en la conversión de carbono a gas. La menor selectividad a alkanos al aumentar la temperatura, junto con el menor rendimiento a metano a 237 °C (Figura 6.14), puede explicarse porque las reacciones de metanación son exotérmicas, y por tanto, van a estar favorecidas a bajas temperaturas al igual que las reacciones de Fischer Tropsch. Además, la reacción de WGS es exotérmica, por lo que no va a estar favorecida a altas temperaturas, lo que explica el menor contenido de CO₂ en el gas a 237 °C y el mayor contenido de CO a esta temperatura.

En la bibliografía consultada se estudia simultáneamente el aumento de la presión y de la temperatura. Shabaker y cols., (2004a), utilizando un catalizador Pt/Al₂O₃ y una LHSV de 0,64 h⁻¹, observaron que con el aumento de la presión y de la temperatura se producía un incremento de la conversión de carbono a gas, la disminución de la selectividad a H₂ y el aumento de la selectividad a alkanos. La evolución de las selectividades es opuesta a la obtenida en esta Tesis. Sin embargo, Kim y cols., (2012), empleando un catalizador Pt-Re y alimentando una disolución de etilenglicol observaron como aumentaba la selectividad a H₂ y disminuía la selectividad a alkanos con el aumento simultáneo de presión y temperatura con una WHSV de 2,0 h⁻¹.

6.3.2.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos

En la Tabla 6.9 se presentan las condiciones experimentales empleadas así como, los resultados globales correspondientes a la fase líquida en el reformado en fase acuosa de glicerina. Se realizaron dos réplicas del experimento Gly 3, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

En esta tabla se muestra como la conversión global de glicerina aumenta al incrementar la temperatura de reacción de forma significativa manteniendo constante la presión de trabajo a 33 bar (222 °C: 38,8%; 237 °C: 65,0%). En la conversión de carbono a líquido aparecen dos límites donde los valores varían levemente, el primero a las temperaturas de 222 y 227 °C (222 °C: 25,7%; 227 °C: 26,7%), y el siguiente límite entre 232 y 237 °C (232 °C: 32,9%; 237 °C: 32,0%). Al aumentar la temperatura, a una presión

fijada en 33 bar, se deduce que el margen en el cual la alimentación permanece en estado líquido conforme atraviesa el lecho catalítico es de aproximadamente 227 °C, a partir de esta temperatura de trabajo puede ser que parte de la alimentación no se encuentre en estado líquido, puesto que la $P_{\text{vaporización}}$ del agua a 33 bar relativos es de 241 °C, temperatura muy próxima a la mayor temperatura de trabajo estudiada (237 °C). De esta manera, a 33 bar y temperatura de 237 °C se favorece notablemente la producción de gases como el CO (predicho por la termodinámica del proceso) y de líquidos como el ácido propanoico.

Tabla 6.9 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina. Influencia de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales: 33 bar, $W/m = 20 \text{ g cat. min/g glicerina}$, 5% glicerina, 1 mL/min.

Experimento	Gly 6	Gly 3	Gly 7	Gly 8
T reacción (°C)	222	227	232	237
Conversión global glicerina (%)	38,83	55,57±3,74	52,25	64,97
Conversión de C a líquidos (%)	25,67	26,65±1,11	32,92	31,95
Selectividad (% base C)				
Acetaldehído	0,56	0,87±0,45	0,78	1,54
Acetona	0,38	0,42±0,10	0,40	0,49
MeOH	1,58	1,99±0,34	1,92	2,18
EtOH	12,96	14,29±0,53	13,86	15,67
Acetol	11,91	15,24±6,74	11,58	18,03
HAc	0,37	0,46±0,13	0,35	0,91
Ác. Propanoico	0,10	0,24±0,21	0,16	4,58
1,2-propanodiol	48,12	43,72±2,74	47,56	38,94
Etilenglicol	24,02	22,76±4,01	23,39	17,67

En la Figura 6.15 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción. La reacción de craqueo catalítico de la molécula de glicerina (**ruta I**; Esquema 5.1), da lugar a la formación de una molécula de etilenglicol, junto con los gases que esta reacción libera H₂ y CO. La composición del etilenglicol casi no varía al aumentar la temperatura de reacción desde 222 °C hasta 237 °C permaneciendo prácticamente invariable, por lo que la reacción de craqueo catalítico de la glicerina o la fragmentación de los enlaces C-C de la alimentación apenas está influenciada por la temperatura de reacción. A partir de la molécula de etilenglicol se obtiene el EtOH, proviene de la eliminación de agua seguida por una hidrogenación como se muestra en la Esquema 5.5 (**ruta 1.2**). La composición y la selectividad a EtOH permanecen prácticamente invariables al modificar la temperatura de reacción, por tanto la temperatura no afecta en la selectividad del catalizador hacia esta ruta, pero sí en la cantidad de producto formado ya que aumenta el rendimiento a EtOH (222 °C: 0,0042 g/g gly, 227 °C: 0,0047 g/g gly, 232 °C: 0,0066 g/g gly; 237 °C: 0,0073 g/g gly), por lo que se deduce que la reacción de deshidratación/hidrogenación del etilenglicol (**ruta 1.2; Esquema 5.5**) se encuentra

favorecida a temperaturas altas de reacción sin llegar a que el EtOH producido experimente a su vez un craqueo catalítico para dar lugar a los gases H₂, CO y CH₄ (*ruta 1.2.1; Esquema 5.7*).

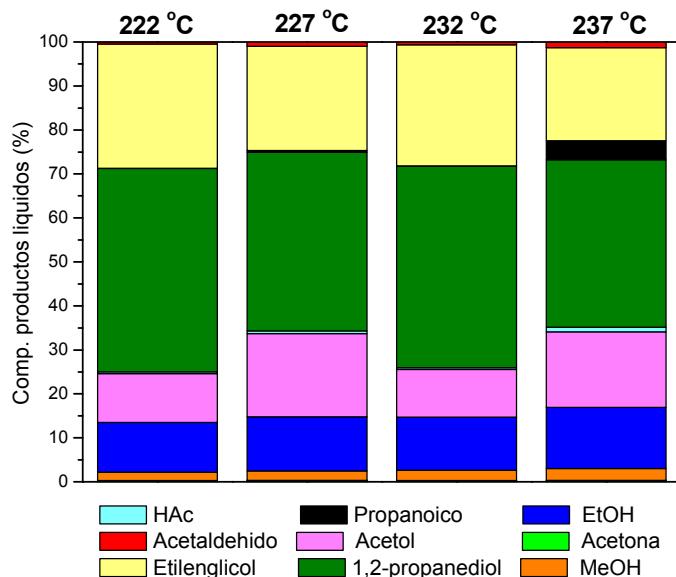


Figura 6.15 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Influencia de la temperatura de reacción.

La composición a 1,2-propanodiol muestra la tendencia general a su disminución al aumentar la temperatura de trabajo (222 °C: 46,2%, 227 °C: 40,6%, 232 °C: 45,7%; 237 °C: 38,1%), a pesar que el contenido a H₂ sea más elevado, por lo que cabe pensar que a 237 °C el hidrógeno formado no se consume en llevar a cabo otro tipo de reacciones como la hidrogenación del acetol a 1,2-propanodiol o la metanación tanto del CO como del CO₂. Al aumentar la temperatura de reacción disminuye la solubilidad del H₂ en la fase líquida desfavoreciendo las reacciones de hidrogenación. Este tipo de hidrogenación se produce en la superficie del metal activo y en este caso en concreto hidrogena al enlace C=O del acetol (*ruta 2.1; Esquema 5.11*).

En los trabajos realizados por Barbelli y cols., (2012) y por Dassari y cols., (2005) llegaron a una conclusión similar a la obtenida en este estudio observando que la selectividad a 1,2-propanodiol disminuye al aumentar la temperatura debido a la formación de alcoholes como el etilenglicol, metanol y etanol. Dassari y cols., (2005) mostraron en su trabajo como la temperatura en la reacción de hidrogenólisis de la glicerina tiene un efecto significativo en el rendimiento a 1,2-propanodiol. En ese estudio las reacciones se realizaron a 150, 180, 200, 230 y 260 °C con una presión de hidrógeno de 200 psi

observando como la selectividad a 1,2-propanodiol aumentaba hasta los 200 °C y comenzaba a disminuir al seguir aumentando la temperatura.

Otra ruta posible es que se produzca la deshidrogenación/descarboxilación de parte del acetol formado dando lugar a una pequeña fracción de acetaldehído, el cual puede evolucionar a HAc (**ruta 2.3**; *Esquema 5.13*). El acetaldehído se trata de un intermedio de reacción el cual si al finalizar la reacción se obtienen rendimientos relativamente elevados en lugar de a nivel de trazas hace referencia a que en las reacciones en las que interviene (**ruta 2.3 Esquema 5.13; ruta 1.2.1 Esquema 5.7**) con las condiciones de reacción no es posible transformarlo todo a otros productos. Este hecho ocurre al aumentar la temperatura de reacción alcanzando selectividades a acetaldehído considerables (222 °C: 0,56%; 227 °C: 0,87%; 232 °C: 0,78%; 237 °C: 1,54%), indicando que las reacciones en las que interviene no evolucionan completamente a sus respectivos productos (HAc y CH₄ principalmente).

Por último, cabe destacar que al aumentar la temperatura a 237 °C se produce mayor cantidad de ácido propanoico (**ruta 2.2; Esquema 5.9**), al igual que el acetaldehído, este es un intermedio de reacción y a esta temperatura no es capaz de finalizar su descomposición a C₂H₆ y CO₂ (Wawrzetz y cols., 2010), acumulándose como producto de la reacción en lugar de a nivel de trazas como con el resto de temperaturas estudiadas (222 °C: 0,0002 g/g gly, 227 °C: 0,0008 g/g gly, 232 °C: 0,0004 g/g gly; 237 °C: 0,0118 g/g gly).

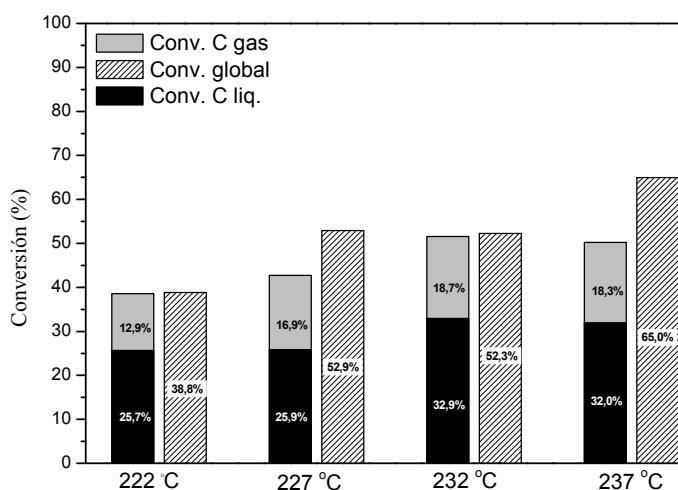


Figura 6.16 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas y de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa. Influencia de la temperatura de reacción.

En la Figura 6.16 se muestra la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos. Todas ellas aumentan conforme se incrementa la temperatura de reacción. La variación de la temperatura afecta a la cantidad de reactivo que se transforma en productos, tanto líquidos como gaseosos, ya que la conversión de carbono a gas como de carbono a líquidos aumenta acorde con el incremento de la temperatura a la cual se produce la reacción. Así como en la conversión de carbono a gas el incremento es constante con la temperatura debido a los elevados rendimientos a CO_2 y CO favoreciéndose la reacción de craqueo catalítico; en la conversión de carbono a líquido existe un intervalo de temperaturas en la cual la conversión varía ligeramente (222 °C: 25,7%; 227 °C: 26,7%), y de nuevo vuelve a incrementarse hasta llegar al siguiente intervalo (232 °C: 32,9%; 237 °C: 32,0%).

6.3.3 *Influencia del contenido de glicerina en la alimentación*

Para estudiar la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación en el proceso de APR se realizaron experimentos con concentraciones de glicerina del 2, 5, 10 y 15% en peso. La presión se mantuvo constante a 33 bar de presión relativa, la temperatura a 227 °C, el caudal de alimentación fue de 1 mL/min y la relación W/m de 20 g cat. min/g glicerina. Para conservar esta W/m constante en todos los experimentos, se modificó el peso de catalizador en el lecho de reacción utilizando valores entre 0,4 y 3 g.

6.3.3.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos

Las condiciones de operación quedan detalladas en la Tabla 6.10, así como los resultados globales correspondientes a la fase gas. Se realizaron dos réplicas de casi todos los experimentos, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

En esta tabla prácticamente no se observa ninguna variación en las conversiones de carbono a gas al elevar el contenido de glicerina de la alimentación entre el 2 el 5 y el 10% (15,4; 16,9 y 15,1% respectivamente). Sin embargo, hay un pronunciado descenso al incrementar el contenido de glicerina hasta el 15% con un valor de 8,1%, reduciéndose casi a la mitad el valor obtenido al alimentar un 2% de glicerina. En cuanto a composición de la mezcla gaseosa analizada para las distintas concentraciones de glicerina alimentadas se observa que el contenido en hidrógeno disminuye, mientras que el resto de gases formados (CO_2 , CO , CH_4 , C_2 y C_3) aumentan al incrementarse el contenido de glicerina alimentado

al reactor, excepto en el caso del CO_2 con el contenido del 15% que disminuye considerablemente. Estos resultados muestran para la alimentación del 15% de glicerina un mayor contenido en CH_4 y un menor contenido en CO_2 , lo que conlleva un notable incremento en la selectividad a alkanos. Este hecho podría deberse a una mayor participación de las reacciones de metanación (Ec.2.5, principalmente) y a una gran disminución de la reacción WGS (Ec.2.3) descendiendo la cantidad de H_2 y CO_2 producido.

Tabla 6.10 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Influencia del contenido de glicerina en la alimentación. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20 \text{ g cat. min/g glicerina}$, $WHSV = 3\text{h}^{-1}$, 5% glicerina, 1 mL/min.

Experimento	Gly 9	Gly 3	Gly 10	Gly 11
% alimentación	2	5	10	15
Conversión de C a gas (%)	15,44±4,77	16,88 ± 3,19	15,05±0,52	8,14
Composición (%mol, libre de N_2 y H_2O)				
H_2	44,65±3,25	38,54 ± 2,52	35,17±7,07	37,75
CO_2	40,22±0,90	43,78 ± 1,40	44,81±6,81	31,79
CO	0,68±0,20	1,01 ± 0,35	1,11±0,04	1,87
CH_4	13,75±2,40	15,55 ± 1,87	17,41±0,40	26,03
C_2H_6	0,71±0,17	0,91 ± 0,20	1,09±0,10	1,71
C_3H_8	0,00±0,00	0,20 ± 0,02	0,43±0,01	0,84
Selectividad (%)				
H_2	34,28±4,58	26,4 ± 2,79	22,94±6,97	24,61
Alkanos	26,95±3,21	28,6 ± 2,64	31,40±2,99	48,65

En las Figuras 6.16 y 6.17 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos a los principales gases obtenidos en el proceso, permanecen estables y no se observa desactivación del catalizador conforme el tiempo de reacción transcurre.

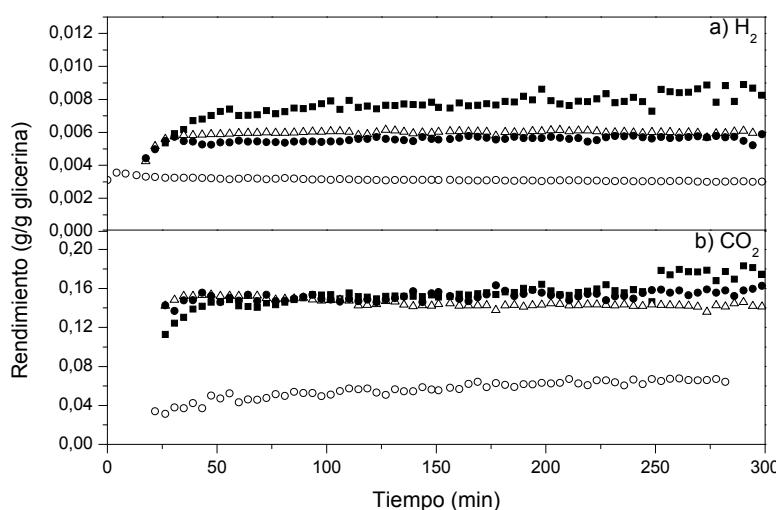


Figura 6.16 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el reformado en fase acuosa de glicerina. (■) 2%, (Δ) 5%, (●) 10%, (○) 15%.

El rendimiento a H_2 (Figura 6.16) es mayor cuanto menor es el contenido de glicerina en la alimentación (2%), está favorecido por disoluciones muy acuosas, mientras que con los contenidos de glicerina del 5 y 10% el rendimiento obtenido es muy similar y no es un factor altamente determinante en la obtención de H_2 . El menor rendimiento a H_2 se obtiene con la alimentación al 15%, como se corrobora en el trabajo de Luo y cols., (2008), pero puede ser debido a que se favorezcan las reacciones de hidrogenación con la formación de los productos líquidos (1,2-propanodiol) o en la formación de metano. Los rendimientos a CO_2 son muy similares con las alimentaciones del 2, 5 y 10% en peso, por otro lado con la alimentación del 15% se observa un acusado descenso en este rendimiento respecto al resto de los contenidos en glicerina, lo cual indica una baja actividad a gases para esta concentración.

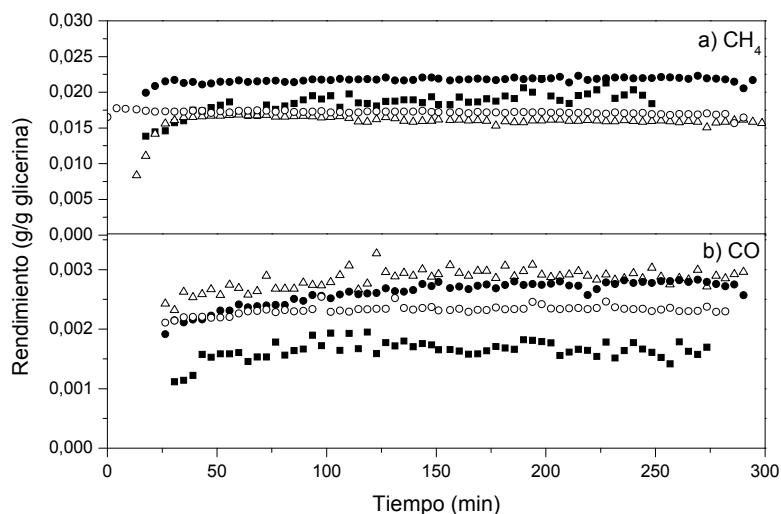


Figura 6.17 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa de glicerina. (■) 2%, (Δ) 5%, (●) 10%, (○) 15%.

Los rendimientos a CH_4 (Figura 6.17a) son similares para las distintas concentraciones de glicerina en la alimentación, observándose un ligero aumento al emplear una concentración del 10% de glicerina. Por otro lado, los rendimientos a CO (Figura 6.17b) muestran valores similares, si bien para el contenido de glicerina en la alimentación del 2% presenta valores inferiores al resto. Esto refleja como el contenido en glicerina del 10% favorece la reacción de metanación del CO (Ec.2.4), de ahí que se obtengan rendimientos a CO similares para las concentraciones de glicerina 5, 10 y 15%, mientras que el CH_4 obtenido es mayor con la alimentación al 10%.

6.3.3.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos

En la Tabla 6.11 se presentan las condiciones experimentales empleadas así como, los resultados globales correspondientes a la fase líquida. Se realizaron dos réplicas de cada experimento (excepto con la concentración del 15% en peso), mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos. En esta tabla se muestra como la conversión global aumenta con la concentración de glicerina alimentada debido principalmente al considerable incremento en los rendimientos de los líquidos obtenidos, ya que los productos gaseosos se ven reducidos al elevar el contenido de glicerina por encima del 10%. Este incremento en la formación de productos líquidos queda claramente reflejado en sus selectividades observándose un considerable aumento en productos como 1,2-propanodiol o etanol (**ruta 2.1** y **1.2**, respectivamente) que indica que a mayores concentraciones se favorece las reacciones de deshidratación/ hidrogenación.

Tabla 6.11 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina. Influencia del contenido de glicerina en la alimentación. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20 \text{ g cat. min/g glicerina}$, $WHSV = 3h^{-1}$, 1 mL/min.

Experimento	Gly 9	Gly 3	Gly 10	Gly 11
% alimentación	2	5	10	15
Conversión global glicerina (%)	43,44±2,88	55,57±3,74	65,23±7,30	68,16
Conversión de C a líquidos (%)	14,43±9,87	26,65±1,11	40,36±9,52	116,28
Selectividad (% base C)				
Acetaldehído	0,83±0,51	0,87±0,45	0,84±0,51	0,42
Acetona	1,27±1,28	0,42±0,10	0,68±0,02	0,73
MeOH	3,43±0,34	1,99±0,34	1,42±0,29	1,19
EtOH	11,84±0,36	14,29±0,53	17,81±0,56	18,28
Acetol	15,24±5,86	15,24±6,74	13,06±3,36	13,92
HAc	0,58±0,16	0,46±0,13	0,54±0,16	0,76
Ác. Propanoico	0,35±0,10	0,24±0,21	0,10±0,02	1,45
1,2-propanodiol	28,07±4,53	43,72±2,74	50,92±0,49	52,45
Etilenglicol	38,28±4,08	22,76±4,01	14,62±2,37	10,79

En la Figura 6.18 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción. El craqueo catalítico de la molécula de glicerina (**ruta I**; *Esquema 5.1*) da lugar en primer lugar una molécula de etilenglicol, junto con los gases que esta reacción genera, H₂ y CO. En dicha figura se observa como al aumentar la concentración de glicerina en la disolución alimentada disminuye notablemente la capacidad del catalizador de romper los enlaces C-C para obtener etilenglicol a través de esta ruta de reacción (2% gly: 43,5%; 5% gly: 26,8%; 10%: 17,6%; 15% gly: 13,1%), por esta razón se obtuvieron rendimientos a hidrógeno más elevados con concentraciones más pequeñas de glicerina, lo cual no implica que se produzcan mayor número de hidrogenaciones. Otro compuesto

mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, proviene de la deshidratación de la molécula de etilenglicol seguida de una hidrogenación (**ruta 1.2**; *Esquema 5.5*). A partir de los resultados obtenidos se observa como el contenido en EtOH aumenta con la concentración de la alimentación (2% gly: 10%; 5% gly: 13%; 10% gly: 16%; 15% gly: 17%), indicando que se encuentra favorecida la reacción de deshidratación del etilenglicol al aumentar la concentración de glicerina alimentada y pudiéndose descartar la idea de que cuanto más etilenglicol se obtenga en el proceso mayor será la cantidad de EtOH recogida en los productos líquidos obtenidos, ya que ambos compuestos muestran comportamientos contrarios en relación al contenido en glicerina alimentado al reactor.

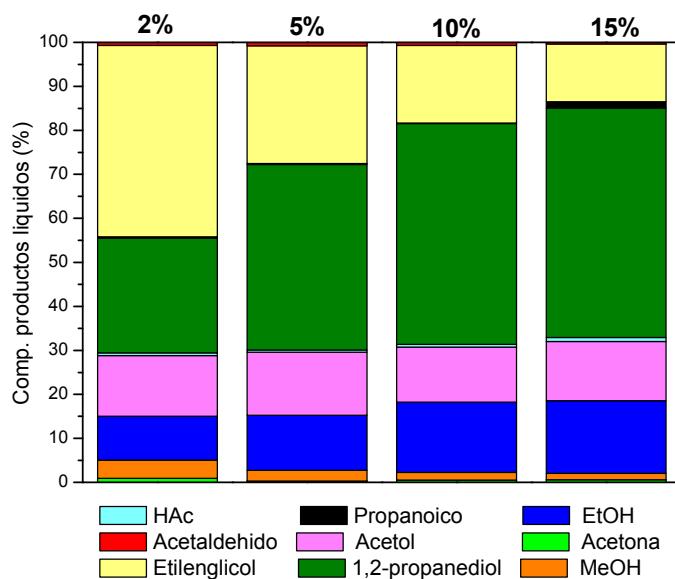


Figura 6.18 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Influencia del contenido de glicerina en la alimentación.

La cantidad de 1,2-propanodiol producido aumenta considerablemente al variar el contenido de glicerina alimentado (2% gly: 26,1%; 5% gly: 42,1%; 10% gly: 50,2%; 15% gly: 52,2%), esta hidrogenación se produce en la superficie del metal activo del catalizador y en este caso hidrogena al enlace C=O del acetol (**ruta 2.1**; *Esquema 5.11*). Por tanto, para contenidos en glicerina pequeños menor número de hidrogenaciones se producen obteniéndose menores cantidades de 1,2-propanodiol. A pesar que el rendimiento a hidrógeno para esta concentración de glicerina sea el más elevado no se consume para dar lugar a las hidrogenaciones necesarias para obtener mayor cantidad de 1,2-propanodiol. La producción de acetol (**ruta II**; *Esquema 5.9*), se encuentra íntimamente relacionado con la producción de 1,2-propanodiol, ya que mediante la hidrogenación del acetol se obtiene dicha molécula. En general, el acetol se obtiene en menor medida que el compuesto 1,2-propanodiol dentro de este proceso, indicando que se encuentra más favorecida la

deshidratación y posteriormente la reacción de hidrogenación. La composición de este producto es muy similar en todo el intervalo de concentraciones de glicerina alimentada estudiada, entre el 12 y el 14%, si bien los rendimientos obtenidos aumentan considerablemente con el contenido de glicerina (2% gly: 0,0149 g/ g gly; 5% gly: 0,0324 g/g gly; 10% gly: 0,0540 g/g gly; 15% gly: 0,1302 g/g gly). Esto puede ser debido a que se produce mayor cuantía de este producto, pero a su vez se convierte en 1,2-propanodiol proporcionalmente. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Wawrzetz y cols., (2010).

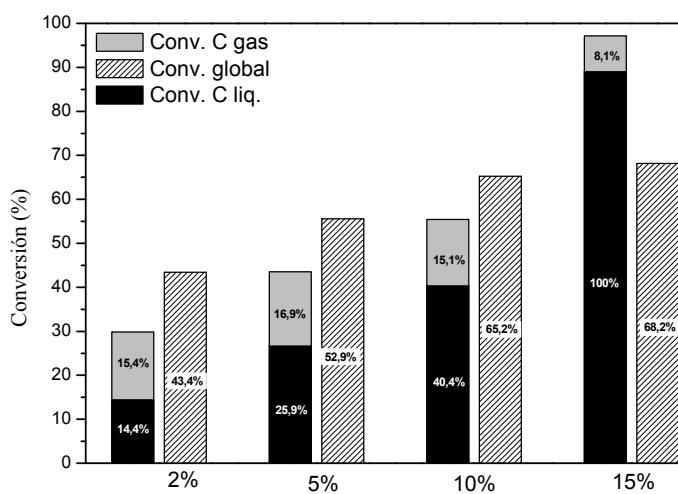


Figura 6.19 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas y de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Influencia del contenido de glicerina en la alimentación.

En la Figura 6.19 se muestra la conversión global de glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos empleando distintas concentraciones de glicerina. Al aumentar la concentración de la alimentación se incrementa notablemente la conversión de carbono a líquidos; mientras que la variación de los resultados obtenidos en la conversión de carbono a gas permanecen prácticamente invariables, los cuales son muy similares entre las concentraciones de 2, 5 y 10% (15,4; 16,9 y 15,1% respectivamente) y un pronunciado descenso al emplear un 15% en peso de glicerina con un valor del 8,1%, debido seguramente al descenso en el rendimiento a CO_2 (Figura 6.16), lo que implica que mediante este proceso no se logrará obtener mayores conversiones de carbono a gas al aumentar la concentración de glicerina alimentada. Por otro lado, la conversión de carbono a líquido crece considerablemente al aumentar el contenido de glicerina de la disolución alimentada. El valor de esta conversión para la concentración de 15% no puede ser correcto,

dando un valor por encima del 100%, esto puede ser debido al análisis de la fase líquida obtenida en el proceso mediante GC-FID no siendo la recta de calibrado lo suficientemente amplia para abarcar el contenido de estos productos. La suma de los rendimientos debería dar 1,000 (Rdto total = Rdto gas + Rdto líquido = 0,084+1,9531), sin embargo en este caso sobrepasa dicho valor muy por encima con un rendimiento total del 2,037.

6.3.4 Influencia del caudal de alimentación

Con el objetivo de estudiar la influencia del caudal de alimentación sobre el APR de glicerina se realizaron experimentos con caudales de líquido en el intervalo comprendido entre 0,5 y 3 mL/min, que corresponde con tiempos de residencia entre 600 y 100 segundos. En todos los experimentos se utilizó una presión relativa de 33 bar, una temperatura de 227 °C, una concentración del 5% en peso de glicerina y una relación W/m = 20 g cat. min/ g glicerina durante 5 horas. Para conseguir valores constantes de W/m se varió el peso del catalizador entre 0,5 y 3 g de catalizador.

6.3.4.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos

Las condiciones de operación quedan detalladas en la Tabla 6.12, así como los resultados globales de la fase gas. Se realizaron dos réplicas del experimento Gly3, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

Tabla 6.12 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m_{gly} = 20 \text{ g cat. min/ g glicerina}$, $WHSV = 3h^{-1}$, 5% glicerina.

Experimento	Gly 12	Gly 3	Gly 13	Gly 14	Gly 15
Caudal (mL/min)	0,5	1	1,5	2	3
Tiempo residencia (s)	600	300	200	150	100
Conversión de C a gas (%)	11,33	$16,88 \pm 3,19$	15,83	19,60	9,14
Composición (%mol, libre de N₂ y H₂O)					
H ₂	41,44	$38,54 \pm 2,52$	41,97	41,26	63,13
CO ₂	43,66	$43,78 \pm 1,40$	40,89	42,34	24,12
CO	0,83	$1,01 \pm 0,35$	1,69	0,74	2,80
CH ₄	13,17	$15,55 \pm 1,87$	14,40	14,62	9,21
C ₂ H ₆	0,81	$0,91 \pm 0,20$	0,85	0,83	0,54
C ₃ H ₈	0,10	$0,20 \pm 0,02$	0,20	0,21	0,21
Selectividad (%)					
H ₂	29,78	$26,4 \pm 2,79$	30,37	29,49	71,58
Alcanos	25,34	$28,6 \pm 2,64$	28,11	28,14	28,97

La conversión de carbono a gas aumenta conforme se incrementa el caudal de alimentación desde 0,5 hasta los 2 mL/min (0,5 mL/min: 11,3%; 2 mL/min: 19,6%), este valor disminuye al elevar el caudal de alimentación a 3 mL/min (9,1%). Estos resultados muestran como al disminuir el tiempo que el fluido permanece en el lecho de reacción, y por tanto menor tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador, mayor es la conversión de carbono a gas obtenida. Este aumento en la conversión de carbono a gas hasta alcanzar el caudal de 2 mL/min, se interpreta que es debido a la existencia del control de la transferencia de materia en el exterior de los poros del catalizador que controlan la cinética de la reacción, y por tanto la velocidad espacial aparentemente disminuye en lugar de permanecer constante. Por otro lado, el caudal de 3 mL/min es lo suficientemente alto para observar la influencia esperada del tiempo de residencia de la alimentación sobre los resultados obtenidos, es decir, al disminuir el tiempo de residencia disminuye la conversión. Debido a las limitaciones del sistema experimental no se pudo seguir incrementando la variable para terminar de completar el estudio.

Además, la composición del gas entre 0,5 y 2 mL/min no presenta variación significativa, pero al estudiar la transición entre el caudal de 2 mL/min y 3 mL/min se observa un aumento considerable en el contenido de H_2 obtenido así como del CO, lo que indica que este menor tiempo de contacto entre alimentación y catalizador origina que el craqueo catalítico (descarbonilación/deshidrogenación) de la glicerina sea una reacción de cinética rápida, mientras que el CO_2 y el CH_4 producido disminuyen, por lo que las reacciones de cinética lenta serán la reacción de intercambio WGS y la metanación.

En las Figuras 6.20 y 6.21 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos a los principales gases obtenidos en el proceso, permanecen estables y no se observa desactivación del catalizador conforme el tiempo de reacción transcurre.

El rendimiento a H_2 (Figura 6.20a) aumenta a incrementar el caudal de alimentación. Para los caudales de 0,5 a 2 mL/min la composición de H_2 en el gas es similar y el aumento del rendimiento a H_2 es consecuencia de una mayor conversión de la glicerina. Mientras que al aumentar el caudal de alimentación de 2 a 3 mL/min la conversión de carbono a gas disminuye, pero el contenido de H_2 en el gas es considerablemente mayor, lo que conlleva al aumento del rendimiento a este gas. El rendimiento a CO_2 (Figura 6.20b) aumenta al incrementar el caudal de alimentación de 0,5 a 2 mL/min consecuencia del aumento de la conversión, ya que la composición del gas prácticamente no varía. Por el

contrario, al incrementarse el caudal de 2 a 3 mL/min la composición del gas se modifica disminuyendo el contenido en este gas, además también disminuye la conversión de carbono a gas, lo que explica el descenso en el rendimiento a CO_2 .

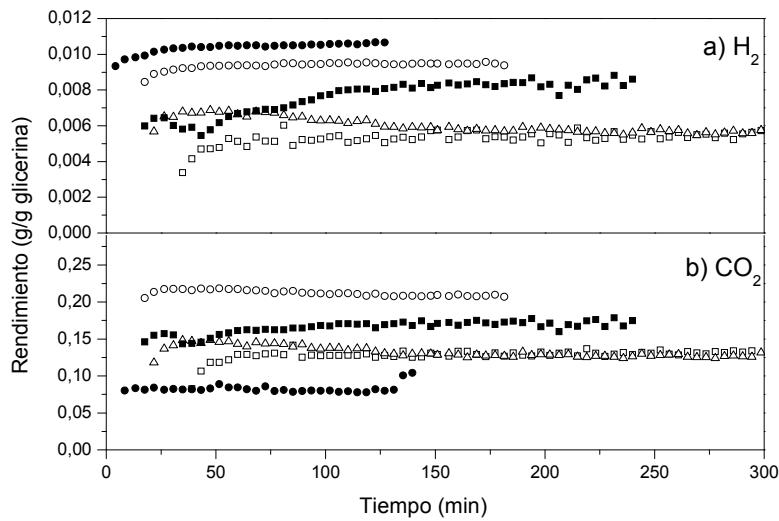


Figura 6.20 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el reformado en fase acuosa de glicerina. (◻) 0,5 mL/min, (△) 1 mL/min, (■) 1,5 mL/min, (○) 2 mL/min y (●) 3 mL/min.

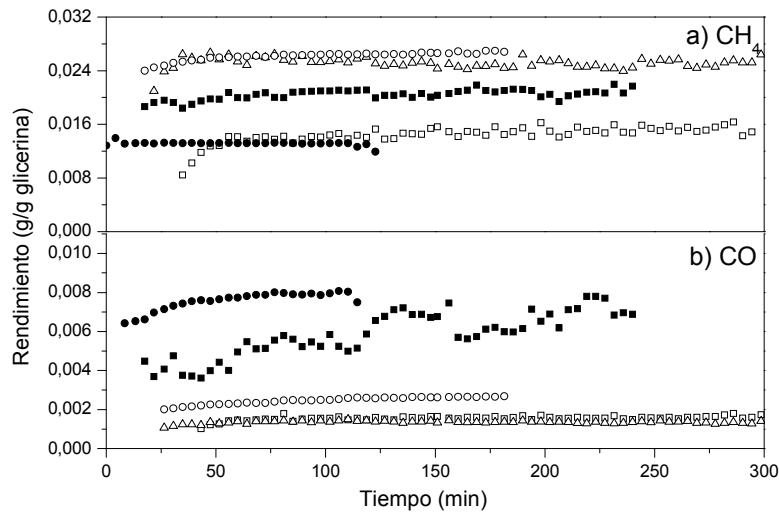


Figura 6.21 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa de glicerina. (◻) 0,5 mL/min, (△) 1 mL/min, (■) 1,5 mL/min, (○) 2 mL/min y (●) 3 mL/min.

El mayor rendimiento a CO (Figura 6.21) se obtuvo con el caudal más alto (3 mL/min), lo cual se encuentra en concordancia ya que es el caudal con el que mayor rendimiento a H_2 se produjo, lo que implica que no se encuentra favorecida la reacción de

metanación del CO (Ec.2.4) ni la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3). Por otro lado, el rendimiento a CH₄ muestra la misma tendencia que el CO₂ obteniéndose los menores rendimientos con el caudal más elevado, lo que confirma que con este tiempo de residencia tan pequeño no hay contacto suficiente entre la alimentación y el lecho catalítico para que tenga lugar la reacción de metanación por acción de la adsorción de los reactivos sobre las partículas activas del catalizador.

Los resultados obtenidos muestran tendencias similares al trabajo realizado por Özgür y Uysal (2011). Inicialmente un aumento del caudal de alimentación produce un incremento en la producción de gases, pero al continuar aumentando el caudal se origina un descenso en la producción de gases. La explicación de los autores se basa en que un aumento del caudal ocasiona la disminución de la resistencia a la transferencia de materia, con lo que parece que la velocidad de reacción no es lo suficientemente rápida como para contrarrestar el efecto de disminuir el tiempo de residencia. En este trabajo (Özgür y Uysal 2011) se ha variado simultáneamente el caudal y la relación W/m, ya que se ha utilizado la misma masa de catalizador en todos los experimentos realizados con la misma concentración de glicerina en la alimentación. Por tanto, aumenta el caudal de alimentación y disminuye la relación W/m.

6.3.4.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos

En la Tabla 6.13 se detallan las condiciones experimentales empleadas junto con los resultados globales correspondientes a la fase líquida. Se realizaron dos réplicas del experimento Gly 3, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

En esta tabla se observa que la conversión global de glicerina muestra una tendencia de incremento conforme se aumenta el caudal de la alimentación entre 0,5 y 2 mL/min (0,5 mL/min: 46,4%; 1 mL/min: 55,6 ± 3,7%; 1,5 mL/min: 51,7%; 2 mL/min: 57,9%), y sin embargo disminuye con el caudal de 3 mL/min (52,7%). La variación de la conversión global de la glicerina y de la conversión de carbono a líquidos con el caudal de alimentación muestra las mismas tendencias, se incrementa desde el caudal 0,5 hasta 2 mL/min y disminuye de 2 a 3 mL/min. Estas tendencias son las mismas que las obtenidas en la conversión de carbono a gas, si bien la disminución de 2 a 3 mL/min que experimenta la conversión de carbono a gas es mucho mayor que para los líquidos. Estos resultados

muestran como al reducir el tiempo que la alimentación permanece en contacto con el lecho catalítico mayor es la conversión global.

Tabla 6.13 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina. Influencia del caudal de alimentación. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/g glicerina, WHSV = 3 h^{-1} , 5% glicerina.

Experimento	Gly 12	Gly 3	Gly 13	Gly 14	Gly 15
Caudal (mL/min)	0,5	1	1,5	2	3
Tiempo residencia (s)	600	300	200	150	100
Conversión global glicerina (%)	46,37	55,57±3,74	51,70	57,90	52,65
Conversión de C a líquidos (%)	26,38	26,65±1,11	34,01	35,39	30,98
Selectividad (%) base C)					
Acetaldehído	0,78	0,87±0,45	1,26	1,12	3,51
Acetona	0,32	0,42±0,10	0,51	0,46	0,72
MeOH	2,19	1,99±0,34	1,79	1,90	1,61
EtOH	11,45	14,29±0,53	14,30	15,35	16,27
Acetol	19,34	15,24±6,74	15,46	11,36	24,08
HAc	0,41	0,46±0,13	0,51	0,38	0,50
Ác. Propanoico	0,30	0,24±0,21	0,55	0,14	0,96
1,2-propanodiol	41,61	43,72±2,74	42,84	47,39	37,69
Etilenglicol	23,60	22,76±4,01	22,78	21,90	14,67

En cuanto a las selectividades mostradas por los líquidos obtenidos se observan distintas tendencias dependiendo del producto analizado. Por un lado, el etilenglicol disminuye su selectividad al aumentar el caudal de alimentación (debido a la disminución de fragmentaciones de enlaces C-C). Además, el acetol va disminuyendo su selectividad al aumentar el caudal desde 0,5 hasta 2 mL/min y aumenta para un caudal de 3 mL/min, el efecto contrario se produce al observar los resultados obtenidos en el análisis del 1,2-propanodiol, estando ambos productos interrelacionados a través del mecanismo de reacción.

En la Figura 6.22 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos. La composición del etilenglicol en la fase líquida permanece prácticamente invariable al aumentar el caudal de 0,5 hasta 2 mL/min (0,5 mL/min: 27,7%; 1 mL/min: 23,7%; 1,5 mL/min: 26,9%; 2 mL/min: 25,9%), sin embargo disminuye notablemente al incrementar el caudal a 3 mL/min (17,8%). Este fenómeno puede ser debido a que al trabajar con caudales inferiores o iguales a 2 mL/min está controlando la transferencia de materia en el exterior de los poros del catalizador y el aumento del caudal de alimentación favorece la fragmentación de los enlaces C-C, y por tanto, la reacción de craqueo catalítico de la glicerina. De nuevo, parece como si la velocidad espacial aparentemente disminuyera en lugar de permanecer constante. Por otro lado, al aumentar el caudal de glicerina se favorece la **ruta 1.2** (Esquema

5,5), es decir, la deshidratación seguida de una hidrogenación de la molécula de etilenglicol, dando lugar a una mayor cantidad de EtOH en la fase líquida (0,5 mL/min: 10,0%; 1 mL/min: 12,3%; 1,5 mL/min: 12,5%; 2 mL/min: 13,5%; 3 mL/min: 14,6%). Al aumentar el caudal de 2 a 3 mL/min se favorece la hidrogenación a etanol pero también se observa como disminuye la hidrogenación a 1,2-propanodiol.

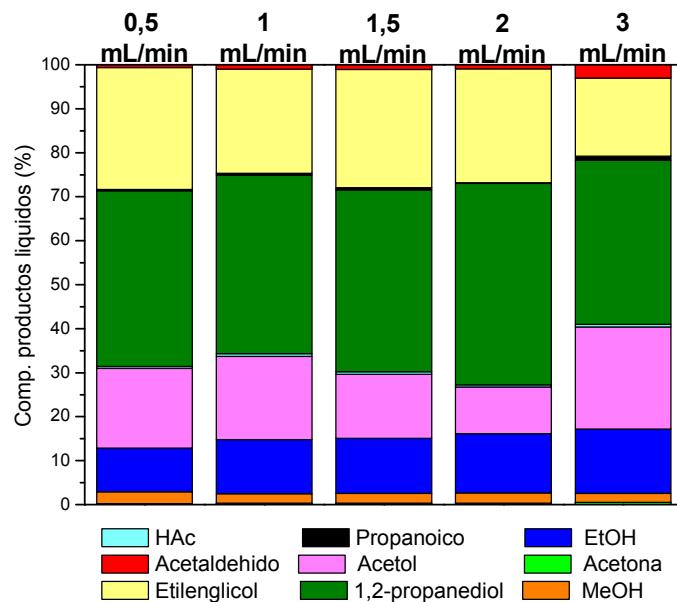


Figura 6.22 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Estudio del caudal de la alimentación.

La composición del acetol disminuye entre los caudales 0,5 y 2 mL/min (0,5 mL/min: 18,1%; 1 mL/min: 18,9%; 1,5 mL/min: 14,5%; 2 mL/min: 10,7), experimentando un acusado incremento al trabajar con un caudal mayor (3 mL/min: 23,2%). De esta forma se favorece la **ruta II** (Esquema 5.9), la eliminación por deshidratación del alcohol primario de la glicerina, obteniéndose el acetol, molécula intermediaria en la obtención del compuesto 1,2 propanodiol por hidrogenación. El efecto contrario ocurre al analizar la composición del 1,2-propanodiol, aumentando el contenido de dicho producto conforme se incrementa el caudal desde 0,5 mL/min hasta alcanzar los 2 mL/min (0,5 mL/min: 39,9%; 1 mL/min: 40,6%; 1,5 mL/min: 41,4%; 2 mL/min: 45,8%), produciéndose un descenso al emplear un caudal mayor (3 mL/min: 37,3%). Existe una mayor proporción de acetol sin reaccionar a 1,2-propanodiol al disminuir el tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador, permaneciendo gran parte del hidrógeno que se genera en el proceso sin reaccionar, por lo que este factor influye sobre la hidrogenación del acetol pudiendo indicar que no se trata de una reacción rápida. Por último, se observa que la composición del acetaldehído permanece prácticamente constante al aumentar el caudal desde 0,5 hasta 2 mL/min, mientras que hay un gran incremento al elevar el caudal a 3 mL/min, pudiendo

considerarse para el resto de caudales las cantidades analizadas prácticamente como trazas (0,5 mL/min: 0,7%; 1 mL/min: 1,0%; 1,5 mL/min: 1,1%; 2 mL/min: 0,9%; 3 mL/min: 3,0%). Este producto es un intermedio de reacción, el cual suele reaccionar casi en su totalidad a través de las **rutas 2.3 y 1.2.1** (Esquemas 5.13 y 5.7) hacia ácido acético o CH₄. Al aumentar su composición al finalizar la reacción implica que la disminución en el tiempo de contacto entre la glicerina y el catalizador perjudica la evolución completa de este intermedio de reacción hacia sus productos finales.

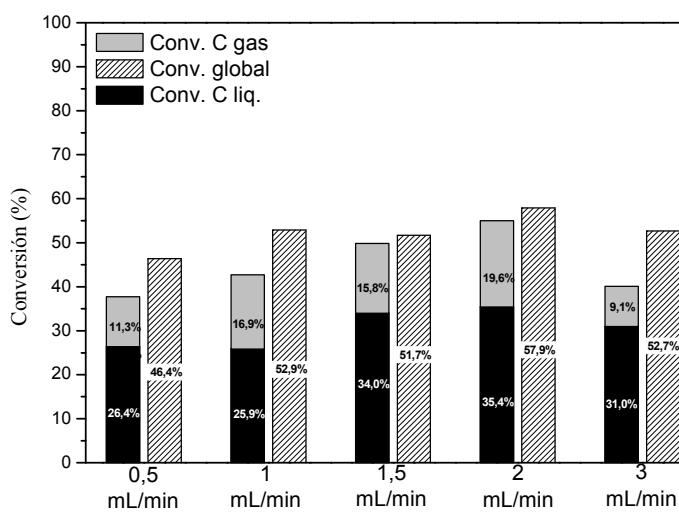


Figura 6.23 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas y de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa. Influencia del caudal de la alimentación.

En la Figura 6.23 se muestra la conversión global de glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos al utilizar distintos caudales de alimentación. Al aumentar el caudal de entrada de la glicerina desde 0,5 hasta 2 mL/min se consigue mejorar notablemente la conversión de carbono a líquido (0,5 mL/min: 26,4%; 1 mL/min: 26,7±1,1%; 1,5 mL/min: 34,0%; 2 mL/min: 35,4%), al igual que ocurre con la conversión de carbono a gas (0,5 mL/min: 11,3%; 1 mL/min: 16,9±3,2%; 1,5 mL/min: 15,8%; 2 mL/min: 19,6%), disminuyendo los valores en ambas conversiones al elevar el caudal hasta los 3 mL/min (31,0 y 9,1% respectivamente). Estos resultados muestran como la cinética del proceso modifica la capacidad de transformar la alimentación en productos, tanto líquidos como gaseosos, y por tanto en la conversión global de la glicerina cuando se trabaja con tiempos de contacto elevados.

6.3.5 Influencia de la relación masa catalizador/ caudal de glicerina (W/m)

Con la finalidad de estudiar cómo afecta la relación masa catalizador/ caudal de glicerina (W/m) en el APR de glicerina se realizaron experimentos con valores de la relación W/m en el intervalo comprendido entre 5 y 40 g cat. min/g glicerina. La relación W/m está relacionada con la velocidad espacial WHSV (h^{-1}) que se ha estudiado en el intervalo de 12 a 1,5 h^{-1} . En todos los experimentos se utilizó una presión relativa de 33 bar, una temperatura de 227 °C, una concentración de glicerina del 5% en peso y un caudal de alimentación de 1 mL/min durante 5 h. Para conseguir los diferentes valores de W/m la masa del catalizador se varió entre 0,25 y 2 g.

6.3.5.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos

Las condiciones de operación quedan detalladas en la Tabla 6.14, así como los resultados globales de la fase gas obtenidos a lo largo del tiempo de reacción. Se realizaron dos réplicas del experimento Gly3, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

Tabla 6.14 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Influencia de la relación masa catalizador/ caudal glicerina. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, 5% glicerina, 1 mL/min.

Experimento	Gly 16	Gly 17	Gly 3	Gly 18	Gly 19
W/m (g cat. min/g glicerina)	5	10	20	30	40
WHSV (h^{-1})	12	6	3	2	1,5
Conversión de C a gas (%)	5,65	8,17	$16,88 \pm 3,19$	21,29	30,86
Composición (%mol, libre de N_2 y H_2O)					
H_2	48,67	43,30	$38,54 \pm 2,52$	34,85	34,33
CO_2	39,74	42,40	$43,78 \pm 1,40$	45,11	43,72
CO	1,88	1,41	$1,01 \pm 0,35$	0,41	0,23
CH_4	9,04	11,96	$15,55 \pm 1,87$	18,33	20,34
C_2H_6	0,58	0,76	$0,91 \pm 0,20$	1,07	1,14
C_3H_8	0,10	0,16	$0,20 \pm 0,02$	0,23	0,24
Selectividad (%)					
H_2	40,03	32,11	$26,4 \pm 2,79$	22,40	21,87
Alcanos	20,12	24,17	$28,6 \pm 2,64$	31,74	34,66

En la Tabla 6.14 se puede observar que al aumentar la relación W/m se obtiene mayor conversión de carbono a gas y mayores contenidos de CO_2 , CH_4 , C_2 y C_3 en el gas. La conversión de carbono a gas entre la relación W/m de 10 y 40 (g cat. min/g glicerina) se tendría que cuadruplicar, ya que el lecho catalítico contiene cuatro veces más cantidad de catalizador, y por tanto su capacidad para llevar a cabo la reacción de reformado aumenta.

Sin embargo, el factor no llega a ser de cuatro siendo muy cercano al esperado, en concreto es de 3,8, por lo que la velocidad espacial mide eficazmente la capacidad del reactor para llevar a cabo las reacciones que tienen lugar en el proceso. Estos resultados se encuentran en consonancia con los descritos por Luo y cols., (2008) donde reflejan este mismo hecho, aunque sus velocidades espaciales y el catalizador empleado no son los mismos. Ellos trabajaron con unos valores de 1,56 y 3,12 h^{-1} , obteniendo unas conversiones de carbono a gas del 78 y 53% respectivamente con catalizadores impregnados de Pt; mientras que en este estudio las velocidades espaciales varían desde 12 hasta 1,5 h^{-1} con conversiones del 5,6 y 30,9%, siendo el catalizador empleado el 28Ni/Al preparado por coprecipitación.

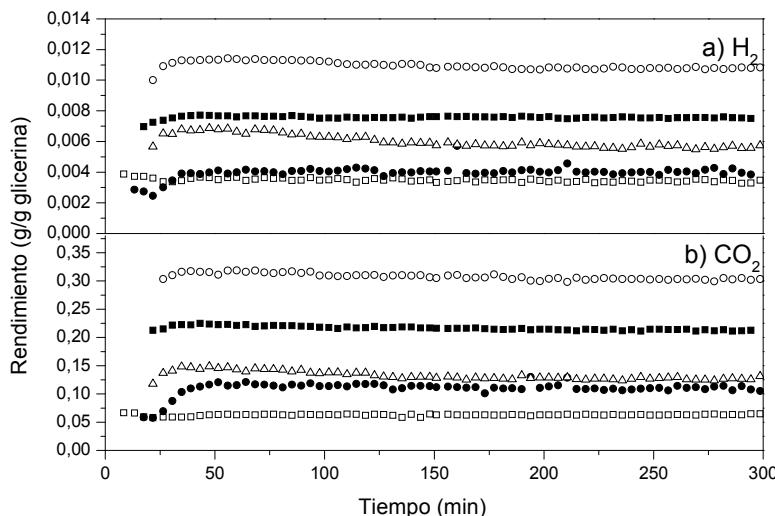


Figura 6.24 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el reformado en fase acuosa de glicerina. Influencia de la relación W/m (g cat. min/g gly). (◻) 5, (●) 10, (△) 20, (■) 30 y (○) 40.

En las Figuras 6.24 y 6.25 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos principales a los gases obtenidos en el proceso, observándose que permanecen estables y sin desactivación del catalizador conforme el tiempo de reacción transcurre. El mayor rendimiento a H_2 (Figura 6.24) se obtiene al trabajar con la velocidad espacial más grande ($\text{W}/\text{m}=40$ g cat. min/g glicerina), o bien con un tiempo espacial pequeño ($\text{WHSV}=1,5 \text{ h}^{-1}$). A pesar de que el contenido de H_2 en el gas disminuye al aumentar la relación W/m , al incrementarse la conversión de carbono a gas conlleva un incremento en el rendimiento a H_2 al aumentar dicha relación. El rendimiento a CO_2 también aumenta al incrementarse la relación W/m puesto que la tendencia general muestra que tanto la conversión de carbono a gas aumenta como el contenido de CO_2 en el gas. Se puede concluir que con valores WHSV pequeños se facilita la conversión de la glicerina en H_2 ($1,5 \text{ h}^{-1}$: 0,0103 g H_2 /g gly; 12 h^{-1} : 0,0034 g H_2 /g gly). Esto puede ser debido a que con

menor tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador se favorece el craqueo catalítico permitiendo mayor conversión de glicerina en hidrógeno, mientras que con tiempos de contacto más largos solo se consigue la conversión parcial de la glicerina en hidrógeno.

En el rendimiento a CH_4 (Figura 6.25) se muestra como al aumentar la relación masa de catalizador/ glicerina alimentada se incrementa el rendimiento a este gas, y en general a todos los gases carbonosos, excepto el CO, que se producen en la reacción, lo que indica que el aumento del tiempo espacial, mayor cantidad de catalizador en el lecho, facilita la reacción de metanación (Ec.2.4 y 2.5), al igual que la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3).

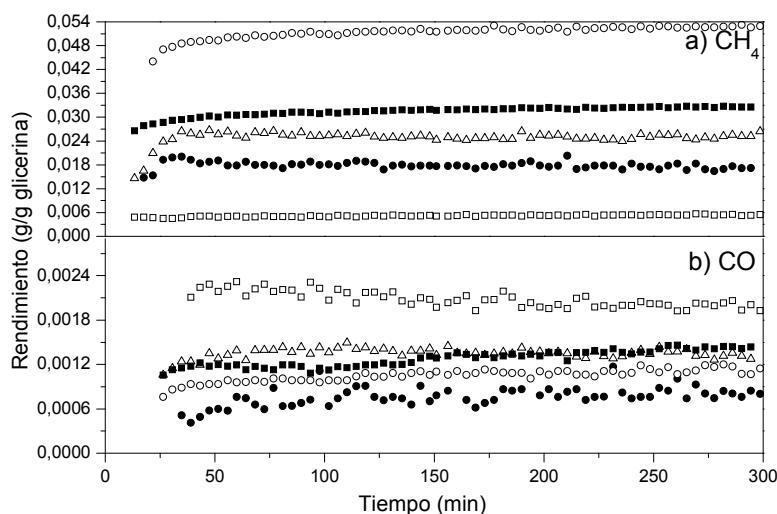


Figura 6.25 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa de glicerina. Influencia de la relación W/m (g cat. min/g gly). (◻) 5, (●) 10, (△) 20, (■) 30 y (○) 40.

6.3.5.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos

En la Tabla 6.15 se detallan las condiciones experimentales empleadas junto con los resultados globales correspondientes a la fase líquida. En esta tabla se muestra como la conversión global de glicerina presenta un crecimiento gradual conforme se incrementa la relación W/m debido al aumento de la cantidad de catalizador del lecho, que se traduce en un aumento tanto en los productos líquidos obtenidos como en los gaseosos, si bien el crecimiento de los productos líquidos (incremento del 59%) es más cuantioso que el de los gases (incremento del 25%). En cuanto a las selectividades mostradas por los líquidos obtenidos se observan distintas tendencias dependiendo del producto analizado. Por un lado,

la selectividad a etilenglicol permanece prácticamente constante al incrementar la relación W/m, las fragmentaciones de enlaces C-C se mantienen invariables a pesar del incremento de la cantidad de catalizador presente en el lecho. Además, el acetol va disminuyendo su selectividad considerablemente, del 32% al 6%, conforme la selectividad del 1,2-propanodiol aumenta, del 28% al 51%, al pasar de un lecho que contenía 0,25 a 2 g de catalizador.

Tabla 6.15 Resultados de la fase líquida en el APR de la glicerina. Influencia de la relación masa catalizador/ caudal glicerina. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, 5% glicerina, 1mL/min.

Experimento	Gly 16	Gly 17	Gly 3	Gly 18	Gly 19
W/m (g cat. min/g glicerina)	5	10	20	30	40
WHSV (h⁻¹)	12	6	3	2	1,5
Conversión global glicerina (%)	12,68	28,67	55,57±3,74	59,91	71,99
Conversión de C a líquidos (%)	13,50	17,00	26,65±1,11	34,29	46,65
Selectividad (% base C)					
Acetaldehído	0,94	1,33	0,87±0,45	0,58	0,46
Acetona	0,47	0,57	0,42±0,10	0,38	0,38
MeOH	2,08	1,84	1,99±0,34	1,84	2,16
EtOH	10,27	12,93	14,29±0,53	15,27	16,30
Acetol	32,50	28,47	15,24±6,74	9,03	6,63
HAc	1,45	0,67	0,46±0,13	0,34	0,40
Ác. Propanoico	2,23	0,82	0,24±0,21	0,07	0,11
1,2-propanodiol	27,99	40,22	43,72±2,74	49,40	51,18
Etilenglicol	22,06	13,15	22,76±4,01	23,08	22,38

En la Figura 6.26 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción. El craqueo catalítico de la molécula de glicerina (**ruta I**; Esquema 5.1) genera una molécula de etilenglicol junto con los gases H₂ y CO. En dicha figura se observa como al aumentar la relación W/m la selectividad permanece prácticamente invariable pero se incrementa la cantidad de etilenglicol producido en el proceso (W/m=5: 0,030 g/g gly; W/m=10: 0,022 g/g gly; W/m=20: 0,052 g/g gly; W/m=30: 0,080 g/g gly; W/m=40: 0,106 g/g gly), lo que indica que el catalizador no afecta sobre la preferencia hacia esta ruta de reacción, pero sí favorece la cantidad de enlaces C-C fragmentados puesto que se aumenta la masa de catalizador en el lecho de reacción. El rendimiento para la relación 40 g cat. min/ g glicerina es 4,7 veces superior en lugar de cuadruplicar el valor, que es lo esperado ya que el lecho contiene cuatro veces más cantidad de catalizador, siendo esta reacción en fase líquida más favorecida que las reacciones que transcurren en fase gas (la relación con el rendimiento a H₂ no llega a ser 2,6 veces superior mientras lo esperado sería de 4, si bien éste es consumido en múltiples reacciones de hidrogenación).

La reacción que da lugar a otro compuesto mayoritario en la corriente líquida recogida es la eliminación por deshidratación del primer grupo hidroxilo de la molécula de glicerina (**ruta II**; *Esquema 5.9*), produciéndose en primer lugar la formación de acetol, el cual evoluciona a 1,2-propanodiol mediante una reacción de hidrogenación con elevado valor industrial. El acetol se obtiene en menor medida que el compuesto 1,2-propanodiol conforme se incrementa la relación W/m (Acetol-W/m=5: 31%; W/m=10: 27%; W/m=20: 19%; W/m=30: 9%; W/m=40: 6%), indicando que la reacción de deshidratación de la glicerina se encuentra favorecida pero aún más la posterior reacción de hidrogenación catalítica del acetol obteniéndose elevadas composiciones de 1,2-propanodiol (1,2-propanodiol-W/m=5: 27%; W/m=10: 40%; W/m=20: 41%; W/m=30: 48%; W/m=40: 50%), debido a que hay mayor superficie activa del catalizador disponible para realizarla. Además, estos valores están a su vez correlacionados con el acusado descenso de la selectividad a H₂ al aumentar la relación W/m (W/m=5: 40%; W/m=10: 32%; W/m=20: 26%; W/m=30: 22%; W/m=40: 21%) ya que el H₂ producido se consume en esta reacción de hidrogenación.

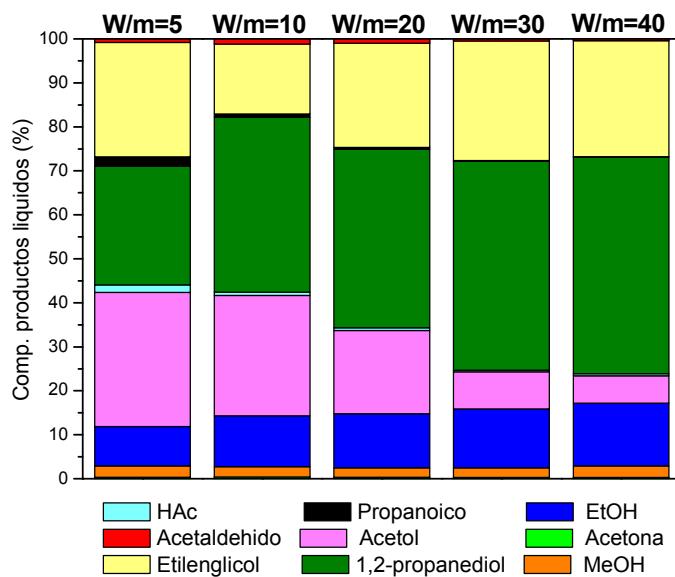


Figura 6.26 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina. Estudio de la relación masa catalizador/ caudal glicerina.

Otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que proviene de la deshidratación de la molécula de etilenglicol seguida de una hidrogenación (**ruta 1.2**; *Esquema 5.5*). De nuevo al aumentar la relación W/m se incrementa ligeramente la composición a este producto (W/m=5: 9%; W/m=10: 11%; W/m=20: 12%; W/m=30: 13%; W/m=40: 14%). La variación no es muy pronunciada (alrededor del 6%), por lo que está en

consonancia con los valores obtenidos del etilenglicol, ya que su composición apenas variaba al disminuir la velocidad espacial de 12 a 1,5 h⁻¹.

En la Figura 6.27 se muestra la conversión global de glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos al utilizar distintas relaciones W/m. Al aumentar la relación W/m se consigue valores notablemente más elevados de conversión de carbono a líquido, al igual que ocurre con la conversión de carbono a gas. A medida que se aumenta la cantidad del catalizador en el lecho hay más centros activos para que tenga lugar la hidrogenólisis catalítica. Las tasas de conversión de glicerina y de formación de 1,2-propanodiol tienen un aumento proporcional con la cantidad de catalizador. Sin embargo, como la velocidad espacial disminuye, el catalizador en exceso además promueve la reacción de hidrogenólisis del 1,2-propanodiol y del etilenglicol a alcoholes inferiores (EtOH y MeOH) y gases (CH₄, C₂H₆ y C₃H₈). Por lo tanto, para obtener una buena conversión de glicerina con alta selectividad a 1,2-propanodiol se debe utilizar una cantidad óptima de catalizador en función de la velocidad espacial. Li y Huber (2010) obtuvieron conclusiones similares al llevar a cabo la hidrodesoxigenación en fase acuosa de una disolución al 5% de sorbitol a 245 °C y 29 bar empleando un caudal de H₂ de 45 mL/min. En este trabajo se observó como la conversión del sorbitol aumenta linealmente al reducir la velocidad espacial de 11,64 a 2,91 h⁻¹. Asimismo obtuvieron conversiones de carbono en fase líquida por encima del 70% al emplear velocidades espaciales superiores a 3 h⁻¹, observando como a medida que la velocidad espacial disminuye por debajo de este valor, más productos líquidos se convierten en productos de la fase gaseosa.

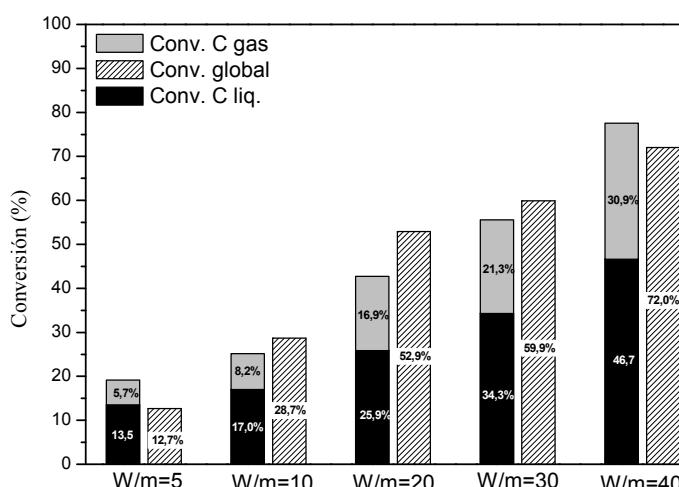


Figura 6.27 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas y de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa. Estudio de la relación masa catalizador/caudal glicerina alimentada.

6.3 Resumen y discusión

En el desarrollo de este capítulo se ha estudiado la influencia de las principales condiciones operacionales de este proceso como son la presión, temperatura de la reacción, la concentración de la alimentación, el caudal de alimentación y la relación W/m. Dichas variables del proceso marcan la conversión y la selectividad hacia un tipo u otro de reacciones y rutas dando lugar a una mezcla gaseosa rica en metano o en hidrógeno, o a una corriente líquida altamente selectiva a 1,2-propanodiol, o bien una alta conversión a productos líquidos sin apenas formarse gases.

El estudio de la *presión* del sistema (27-39 bar) a temperatura constante, 227 °C, muestra como la conversión global de glicerina aumenta al incrementar la presión del sistema de forma significativa (27 bar: 41,7%; 39 bar: 64,9%), esta variación de la presión se traduce en que una mayor cantidad de glicerina se transforma en productos, tanto líquidos como gaseosos. Al aumentar la presión, la reacción WGS y la metanación del CO (Ec.2.4) resultan favorecidas descendiendo la cantidad de H₂ y CO producido e incrementándose el CO₂ y el CH₄. La formación de CO no resulta afectada directamente por la presión, según la termodinámica del proceso (Shabaker y cols., 2003), si bien se consume en la reacción de metanación la cual sí está influenciada por la presión. Por otro lado, la presión no influye de manera significativa en la selectividad de los productos líquidos analizados, y por tanto no favorece una u otra ruta de reacción. El único producto de la corriente líquida que se ve afectada por la presión es el etilenglicol aumentando su rendimiento conforme se incrementa la presión, lo que indica que favorece la fragmentación de los enlaces C-C.

El estudio de la *temperatura* de reacción a la presión constante de 33 bar (222-237 °C) muestra que la conversión global de glicerina aumenta al incrementar la temperatura de reacción de forma significativa (222 °C: 48,8%; 237 °C: 65,0%), aumentando tanto los productos líquidos como gaseosos, al igual que ocurre al modificar la presión. Al aumentar la temperatura se obtiene un gas con un mayor contenido en H₂ y menor contenido en CH₄. Así, a la temperatura de 237 °C se obtiene el mayor rendimiento a H₂, indicando que el aumento de la temperatura incrementa la cantidad de H₂ producido siempre y cuando el CO también aumente, ya que en estas circunstancias el H₂ no se consume en reacciones de metanación siendo termodinámicamente más favorable a temperaturas más elevadas. La distribución de los productos líquidos apenas se encuentra influenciada por la temperatura

de trabajo, si bien cabe destacar la disminución de la selectividad a 1,2-propanodiol con el aumento de la temperatura.

El estudio de la *concentración* de glicerina (2-15%) muestra como la conversión global de la glicerina aumenta con la concentración de glicerina alimentada (2%gly: 43,4%; 5%gly: 55,6%; 10%gly: 65,2%; 15%gly: 68,2%) debido principalmente al considerable incremento en la producción de líquidos obtenidos, ya que los productos gaseosos se ven reducidos al elevar el contenido de glicerina por encima del 10%. En la conversión de carbono a gas apenas hay variación con contenidos en glicerina entre el 2 y el 10% (15,4 y 15,1% respectivamente) produciéndose un acusado descenso al reformar una disolución de glicerina al 15% con un valor de 8,1%. La composición del gas está influenciada por la concentración de glicerina en la alimentación. El contenido de H_2 disminuye y el contenido de CH_4 aumenta al incrementar la concentración de glicerina, obteniéndose un gas con el 45% de H_2 al utilizar la alimentación del 2% y un gas con el 26% de CH_4 utilizando una alimentación con 15% de glicerina. Al aumentar la concentración de glicerina en la alimentación se obtienen altos valores de selectividad a productos como el 1,2-propanodiol o el etanol, lo que sugiere que a mayores concentraciones de glicerina se favorece las reacciones de deshidratación/hidrogenación.

En el estudio del *caudal* de la alimentación (0,5-3 mL/min) se observa como aumenta la conversión de carbono a gas y líquidos al incrementar el caudal desde 0,5 hasta 2 mL/min (0,5 mL/min: 26,4%; 1 mL/min: 26,7±1,1%; 1,5 mL/min: 34,0%; 2 mL/min: 35,4%), al igual que ocurre con la conversión de carbono a gas (0,5 mL/min: 11,3%; 1 mL/min: 16,9±3,2%; 1,5 mL/min: 15,8%; 2 mL/min: 19,6%), disminuyendo los valores en ambas conversiones al elevar el caudal hasta los 3 mL/min (31,0 y 9,1% respectivamente). Estos resultados muestran el control de transferencia de materia en el exterior de las partículas del catalizador hasta un caudal de 2 mL/min y para caudales mayores ya se observa el efecto de disminuir el tiempo de residencia. Para el caudal de 3 mL/min se obtiene un gas con alto contenido en hidrógeno (63%) y bajo contenido en CO_2 (24%) debido a una cinética más lenta de las reacciones de metanación y WGS. La distribución de los líquidos también se ve influenciada, a bajos tiempos de residencia disminuye la selectividad a 1,2-propanodiol y aumenta la selectividad a acetol, mientras que la ruta I de fragmentación de enlaces C-C disminuye.

En el estudio de la *relación masa catalizador/ caudal glicerina* (W/m) en el intervalo comprendido entre 5-40 g cat. min/ g glicerina se observa como la conversión global de la glicerina presenta un crecimiento continuo conforme se incrementa la relación W/m, debido a un aumento tanto en los productos líquidos como en los gaseosos. Se alcanza un valor de conversión global de glicerina del 72% para la relación W/m = 40 g cat min/ g glicerina. El contenido de H₂ en el gas disminuye mientras que el CH₄ se incrementa al aumentar la relación W/m. Con respecto a la distribución de los productos líquidos, al aumentar la relación W/m la selectividad a 1,2-propanodiol y etanol aumenta y la de acetol disminuye mientras que la del etilenglicol permanece constante. Los resultados muestran una mayor participación de la ruta I al aumentar la relación W/m. A medida que se aumenta la cantidad del catalizador en el lecho, más superficie disponible hay para que tenga lugar la hidrogenólisis catalítica a productos como el 1,2-propanodiol disminuyendo la cantidad de acetol en la corriente líquida. Sin embargo, como la velocidad espacial disminuye, el catalizador en exceso además promueve la reacción de hidrogenólisis del 1,2-propanodiol y del etilenglicol a alcoholes inferiores (EtOH y MeOH) y gases (CH₄, C₂H₆ y C₃H₈). Por lo tanto, para obtener una buena conversión de glicerina con alta selectividad a 1,2-propanodiol se debe utilizar una cantidad óptima de catalizador en función de la velocidad espacial, pero en este estudio no se ha llegado a superar el óptimo.

CAPÍTULO 7

Catalizadores investigados en el reformado en fase acuosa de glicerina

7.1 Introducción	217
7.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados	220
7.2.1 <i>Influencia del contenido del níquel</i>	220
7.2.2 <i>Influencia de la temperatura de calcinación</i>	225
7.2.3 <i>Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	232
7.2.4 <i>Resumen y selección del catalizador</i>	239
7.3 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte	242
7.3.1 <i>Ánalisis y discusión de los resultados del APR de glicerina</i>	242
7.3.2 <i>Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	250
7.3.3 <i>Resumen y selección del modificador más adecuado</i>	254
7.4 Catalizador Ni/Al-Mg coprecipitado con promotor de la fase activa	256
7.4.1 <i>Ánalisis y discusión de los resultados de APR de glicerina</i>	256
7.4.2 <i>Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	265
7.4.4 <i>Resumen y selección del promotor de la fase activa</i>	271
7.5 Catalizadores impregnados	272
7.5.1 <i>Ánalisis y discusión de los resultados de APR de glicerina</i>	273
7.5.2 <i>Caracterización del catalizador después de la reacción</i>	282
7.5.3 <i>Resumen y selección del catalizador</i>	287

7. CATALIZADORES INVESTIGADOS EN EL REFORMADO EN FASE ACUOSA DE GLICERINA

7.1 Introducción

El principal propósito de este capítulo es el estudio del comportamiento de diversos catalizadores en el proceso de reformado en fase acuosa a una presión moderada (33 bar), empleando temperaturas relativamente bajas (227 °C) en un lecho fijo alimentando disoluciones acuosas de glicerina con un contenido en peso del 5%. El trabajo está centrado en el empleo de catalizadores de níquel por ser apropiados en diversos procesos de reformado, por su disponibilidad y su precio relativamente económico. Estos catalizadores deben poseer una elevada actividad para que se produzca la reacción de reformado y la reacción de intercambio (WGS) que conllevan la formación de hidrógeno y de este modo se lleven a cabo las correspondientes reacciones de hidrogenación/deshidrogenación en las que se ven involucrados los productos químicos que se obtienen en la fase líquida.

En este capítulo se aborda el estudio de los diferentes catalizadores empleados en el APR. En el Grupo de Procesos Termoquímicos existe una amplia experiencia en la utilización de catalizadores de níquel en la pirólisis y gasificación catalítica de biomasa, así como en el reformado catalítico de líquidos de pirólisis con vapor de agua.

Arauzo y cols., (1994) prepararon un catalizador Ni/Al coprecipitado con un contenido del 33,2% en peso de Ni, que equivale al valor estequiométrico de la espinela NiAl_2O_4 , para llevar a cabo el proceso de gasificación catalítica de biomasa, lo que mostró un comportamiento adecuado de estos catalizadores a unas temperaturas entre 700 y 750 °C. En trabajos sucesivos Arauzo y cols., (1997) estudiaron el magnesio como modificador en los catalizadores Ni/Al coprecipitados (relaciones molares Mg/Al de 0,125 y 0,250 con contenidos de níquel de 27 y 18% en peso respectivamente) con la finalidad de mejorar la resistencia mecánica de estos catalizadores ya que la gasificación de biomasa se realiza en lecho fluidizado.

García y cols., (1998a y 1998b) estudiaron la pirólisis catalítica de biomasa con el catalizador Ni/Al coprecipitado con un contenido del 33,2% en peso de Ni, analizando la influencia de las condiciones de calcinación y reducción del catalizador. Estos resultados concluyeron que el uso del catalizador sin reducción previa presenta actividad catalítica, ya que se reduce por la presencia de CO y H₂ en la atmósfera de reacción. En posteriores

trabajos (García y cols., 1999) mostraron que el catalizador Ni/Al con un contenido del 33,2% en peso de Ni en la gasificación de biomasa con vapor de agua alcanzaba las condiciones de equilibrio para diferentes relaciones vapor de agua carbono (S/C) y en especial el equilibrio de la reacción WGS.

Tanto en la línea de investigación de la gasificación catalítica de biomasa con vapor de agua como en el campo del reformado de líquidos de pirólisis se han preparado catalizadores de Ni, mayoritariamente coprecipitados, que incorporan distintos modificadores como magnesio, lantano, cobre y calcio. Además, también se ha estudiado el contenido de Ni en el catalizador.

El magnesio es un modificador que puede aumentar la adsorción de vapor de agua facilitando la gasificación de intermedios carbonosos producidos en el proceso. Dentro de los estudios con magnesio (García y cols., 2000, 2002; Medrano y cols., 2009 y 2011) destacan los trabajos de Medrano y cols., utilizando compuestos modelo de los líquidos de pirólisis y su fracción acuosa. Además de mejorar la resistencia mecánica del catalizador se encontraron resultados óptimos con una relación Mg/Al de 0,26 y contenidos de Ni del 28,5% en peso. Para este catalizador se obtuvieron los mayores rendimientos a hidrógeno, la mayor conversión de carbono a gas y la mejor estabilidad del catalizador.

El lantano como modificador de catalizadores coprecipitados se ha estudiado en la gasificación de biomasa (Martínez y cols., 2003), en el reformado de ácido acético (Gáldamez y cols., 2005), acetol (Ramos y cols., 2007) y tolueno (Bona y cols., 2008). Los resultados muestran que la presencia de lantano aumenta la conversión de carbono a gas y los rendimientos a CO y CH₄, pero disminuye el rendimiento a hidrógeno. En los catalizadores Ni/Al con distintos contenidos de La₂O₃ se encontró un óptimo para el 8% de La₂O₃ sin verse afectada la reducibilidad del NiO por la presencia del lantano (Martínez y cols., 2004).

Bimbela y cols., (2007 y 2009) estudiaron catalizadores coprecipitados Ni/Al con distintos contenidos de Ni en el reformado de ácido acético, acetol o butanol con vapor de agua en lecho fijo identificando que el catalizador con un contenido en peso de Ni del 28,5% muestra los mejores resultados.

Esta experiencia previa junto con el escaso número de trabajos de APR que utilizan catalizadores de Ni ha supuesto uno de los principales objetivos de esta Tesis y en concreto de este capítulo, considerando importante el estudio de estos catalizadores en el APR de glicerina. Se han preparado catalizadores de Ni coprecipitados e impregnados cuyos resultados en APR de glicerina se presentan en este capítulo. Los resultados se muestran de forma similar a los del capítulo 5 y 6 distinguiendo productos de la fase gas y de la fase líquida.

Todos los experimentos se han llevado a cabo utilizando unas mismas condiciones experimentales. Las condiciones de operación son: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20$ g cat. min/ g orgánico. Los experimentos han tenido una duración de 5 horas utilizando 1 g de catalizador y un caudal de alimentación de 1 mL/min, siendo la concentración de glicerina en la alimentación del 5% en peso.

Este trabajo se comenzó con el estudio de la relación molar Ni/(Ni+Al) y la temperatura de calcinación más adecuada para el proceso de APR. Se prepararon catalizadores con relaciones atómicas relativas Ni/(Ni+Al) de 15, 28, 41 y 54% y se calcinaron a dos temperaturas 500 y 750 °C, no se planteó trabajar con la especie estequiométrica NiAl_2O_4 ya que en el trabajo realizado por Bimbela y cols., (2007) se observó que el catalizador Ni/Al con un contenido en níquel de 28,5% era más activo en el reformado de compuestos modelo y la fracción acuosa de los líquidos de pirólisis con vapor de agua.

La modificación de los catalizadores Ni/Al con diferentes promotores se realizó con la finalidad de aumentar los rendimientos a gases obtenidos en la reacción y posteriormente comprobar como afecta a las selectividades de los distintos productos líquidos que se obtienen en el proceso. El uso del magnesio como modificador del catalizador Ni/Al se propuso ya que en estudios previos (Medrano y cols., 2009 y 2011) se observó que el rendimiento a gases aumentaba al añadir este tipo de modificador, aunque esto dependía del método de preparación y de los contenidos en níquel y magnesio del catalizador. Otro modificador empleado en este trabajo ha sido el lantano, estudiado ampliamente en otras investigaciones dentro de este grupo de investigación, con la finalidad inicial de observar cambios en los rendimientos de los gases, en particular para incrementar el contenido en metano del gas obtenido (Martínez y cols., 2004).

Como última instancia se procedió a añadir pequeñas cantidades de promotores de la fase activa del catalizador previamente modificado con magnesio (Ni/AlMg). El magnesio fue elegido como modificador del soporte más adecuado debido a que en ese momento del trabajo desarrollado solo se disponía de los resultados de los productos gaseosos y este modificador era el que mayores rendimientos a hidrógeno y mayores conversiones de carbono a gas generaba. Los promotores de la fase activa seleccionados fueron: cobalto, cobre, platino, estaño y cerio. En el caso del cobalto se empleó una relación atómica Co/Ni de 0,1 a partir de los resultados mostrados en el trabajo de Bona y cols., (2008). El uso del cobre en este trabajo se desempeñó como consecuencia de los resultados de Chaminand y cols., (2004) en la hidrogenólisis de glicerina a 1,2 propanodiol al usar temperaturas relativamente bajas (180 °C) y empleando presiones altas de 80 bar, así como del trabajo de Bimbela y cols., (2012) de reformado de compuestos modelo (acetol, ácido acético y butanol) de los líquidos de pirólisis con vapor de agua mejorando la estabilidad del catalizador notablemente. El empleo del platino y del estaño se planteó por la alta selectividad a hidrógeno obtenida en este tipo de procesos por otros autores como Shabaker y cols., (2004). El cerio también ha sido usado en procesos de APR como en el trabajo llevado a cabo por Iriondo y cols., (2008).

7.2 Catalizadores Ni/Al coprecipitados

En esta sección se van a presentar los resultados obtenidos con los catalizadores coprecipitados Ni/Al cuya relación atómica relativa Ni/(Ni+Al) fue variada desde 15 al 54% y calcinados a dos temperaturas distintas 500 y 750 °C. Las principales características de los catalizadores Ni/Al se encuentran en la Tabla 3.1, capítulo 3 en la sección 3.1.1.

7.2.1 Influencia del contenido del níquel

Con el fin de estudiar el efecto del contenido de níquel en los catalizadores Ni/Al, expresado como relación atómica relativa de Ni, fueron probados cuatro catalizadores con distintos contenidos de níquel (15, 28, 41 y 54%) calcinados a 750 y 500 °C. Los catalizadores se redujeron durante 1 h empleando un flujo de H₂ de 100 cm³ N/min a la temperatura de 500 ó 650 °C para las temperaturas de calcinación de 500 y 750 °C respectivamente.

En la Tabla 7.1 se presentan los resultados globales de la fase gas correspondientes a los catalizadores calcinados a 750 °C. En dicha tabla se observa que la conversión de

carbono a gas aumenta a medida que aumenta el contenido de níquel en el catalizador. El bajo valor de conversión de carbono a gas del catalizador 15Ni/Al implica que quedó una parte importante de la glicerina sin reaccionar en los productos líquidos recogidos, pero por otra parte se obtuvo uno de los valores más altos de contenido de hidrógeno en la mezcla gaseosa lo que muestra que la reacción de intercambio WGS derivó hacia la formación de H₂ de manera prioritaria frente a la reacción de metanación.

La composición del gas muestra que el contenido en H₂ y del CO₂ desciende a medida que el contenido en níquel del catalizador se incrementa, suponiendo una diferencia del 17% en el caso del hidrógeno y un 3%, mucho menos acusado, el cual prácticamente se puede decir que no varía, para el CO₂ entre el catalizador con menor contenido en níquel y el de mayor contenido. Una tendencia contraria se observa para los alkanos obtenidos en el proceso (CH₄, C₂H₆ y C₃H₈), la composición de alkanos es 37% mayor para el catalizador con mayor contenido en níquel (54Ni/Al). Estos resultados pueden indicar que parte del hidrógeno que se obtiene en las reacciones de deshidrogenación e intercambio (WGS) se consume en las reacciones de metanación, que están favorecidas por la cantidad de níquel presente en el catalizador.

Tabla 7.1 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Catalizadores Ni/Al coprecipitados con distinto contenido de Ni calcinados a 750 °C. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 22	Gly 3	Gly 23	Gly 24
Catalizador	15Ni/Al	28Ni/Al	41Ni/Al	54Ni/Al
T calcinación (°C)	750	750	750	750
Conversión de C a gas (%)	12,77	17,88 ± 3,19	17,73	25,79
Composición (%mol, libre de N₂ y H₂O)				
H₂	39,51	38,54 ± 2,52	38,55	33,07
CO₂	45,51	43,78 ± 1,40	41,88	44,42
CO	1,02	1,01 ± 0,35	0,77	0,45
CH₄	13,14	15,55 ± 1,87	17,48	20,15
C₂H₆	0,75	0,91 ± 0,20	1,22	1,74
C₃H₈	0,17	0,20 ± 0,02	0,20	0,29
Selectividad (%)				
H₂	27,53	27,4 ± 2,79	27,19	20,47
Alcanos	24,32	28,7 ± 2,74	32,53	35,15

En la Tabla 7.2 se muestran los resultados globales obtenidos en la fase líquida correspondientes a los catalizadores calcinados a 750 °C. La conversión global de glicerina muestra como influye el contenido de níquel en el proceso. Para esta temperatura de calcinación, la conversión global de glicerina aumenta conforme se incrementa el contenido

en níquel, lo que supone una diferencia entre el catalizador 15Ni/Al respecto del catalizador 54Ni/Al de un 21% aproximadamente. Este incremento es debido tanto a la generación de mayor cantidad de gas como de líquidos. Debido al pequeño incremento en la conversión de carbono a líquidos al aumentar el contenido de níquel en el catalizador, se interpreta que puede haber compuestos en la fase líquida que no se han cuantificado. Además, una pequeña parte del carbono alimentado se convierte en depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador, los cuales no se han tenido en consideración ya que proporcionalmente la cantidad obtenida es muy pequeña en comparación con la cantidad total de líquido y gas.

En cuanto a las selectividades, sí que se observan diferencias entre los compuestos líquidos que se producen en el proceso. Los productos líquidos mayoritarios que se obtienen en la reacción son: EtOH, acetol, 1,2 - propanodiol y etilenglicol, todos ellos intermedios para la obtención de otros productos minoritarios. El MeOH y el etilenglicol aumentan su selectividad a la par que el contenido en níquel del catalizador. Por el contrario, el acetaldehído, el EtOH, el acetol y el 1,2 propanodiol la tendencia general muestra que disminuye su selectividad al aumentar el contenido de níquel del catalizador.

Tabla 7.2 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina. Catalizadores Ni/Al coprecipitados con distinto contenido de Ni calcinados a 750 °C. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20\text{ g cat. min/g glicerina}$, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 22	Gly 3	Gly 23	Gly 24
Catalizador	15Ni/Al	28Ni/Al	41Ni/Al	54Ni/Al
T calcinación (°C)	750	750	750	750
Conversión global de glicerina (%)	51,80	55,57±3,74	55,87	72,27
Conversión de C a líquidos (%)	27,47	27,75±1,11	27,89	28,57
Selectividad (% base C)				
Acetaldehído	1,20	0,87±0,45	0,73	0,35
Acetona	0,42	0,42±0,10	0,37	0,34
MeOH	1,33	1,99±0,34	3,05	3,48
EtOH	17,29	14,29±0,53	12,53	13,04
Acetol	19,47	15,24±7,74	10,12	7,73
HAc	0,47	0,47±0,13	0,34	0,37
Ácido propanoico	0,28	0,24±0,21	0,28	0,09
1,2 propanodiol	45,80	43,72±2,74	39,53	37,15
Etilenglicol	14,73	22,77±4,01	33,17	39,55

Los resultados obtenidos indican que la elevada presencia de NiO en la superficie del catalizador 54Ni/Al favorece la **ruta I** (Esquema 5.1), es decir, el craqueo catalítico de la molécula de glicerina mediante una deshidrogenación seguida de una descarboxilación

dando lugar a mayor cantidad de etilenglicol. Por otro lado, se observa que empleando el catalizador 15Ni/Al, con alta proporción de NiAl_2O_4 , se favorece la **ruta II** (Esquema 5.9), la eliminación por deshidratación del grupo -OH del primer átomo de carbono de la glicerina, obteniéndose grandes proporciones de acetol, molécula intermediaria en la obtención del compuesto 1,2 propanodiol por hidrogenación. Sin embargo, el catalizador 15Ni/Al tiene rendimientos a H_2 (Figura 7.1) menores que el catalizador 54Ni/Al, por lo que no es capaz de hidrogenar todo el acetol que se genera, lo cual sí consigue el catalizador 54Ni/Al, donde prácticamente todo el acetol que se produce se hidrogena posteriormente a 1,2 propanodiol.

Por último, el otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que según el Esquema 5.1 proviene de la deshidratación seguida de una hidrogenación (**ruta I.2**) de la molécula de etilenglicol. El catalizador que genera mayor proporción de EtOH es el 15Ni/Al que a su vez es el catalizador que menor contenido de etilenglicol produce. Esto apunta a que con el catalizador 54Ni/Al el EtOH continúa reaccionando a derivados de alkanos como son el CH_4 y el etano mediante hidrogenaciones/deshidrogenaciones lo cual es capaz debido a su elevado rendimiento a hidrógeno en el proceso.

En la Tabla 7.3 se presentan los resultados globales de la fase gas utilizando los catalizadores calcinados a 500 °C. La conversión de carbono a gas muestra un comportamiento similar a los calcinados a mayor temperatura aumentando conforme se incrementa el contenido en níquel. La composición del gas muestra que el contenido en H_2 de los catalizadores calcinados a 500 °C varía muy poco al aumentar el contenido en níquel siendo en torno al 36%. En el caso del CO_2 , y CO la tendencia general observada es que disminuye su valor al aumentar el contenido en níquel y lo contrario ocurre con el CH_4 y otros alkanos.

El mejor comportamiento de estos catalizadores depende de la utilización posterior del gas obtenido en el proceso. Si se desea altos contenidos en hidrógeno el mejor catalizador sería el que contiene menor cantidad de níquel y se calcinó a 750 °C, por el contrario si se desea un alto contenido en CH_4 se deberá emplear el catalizador con mayores contenidos en níquel calcinado a 750 °C.

Tabla 7.3 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina. Catalizadores Ni/Al coprecipitados con distinto contenido de Ni calcinados a 500 °C. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20$ g cat. min/ g glicerina, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 25	Gly 27	Gly 27	Gly 28
Catalizador	15Ni/Al	28Ni/Al	41Ni/Al	54Ni/Al
T calcinación (°C)	500	500	500	500
Conversión de C a gas (%)	8,02	17,33	23,82	27,94
Composición (%mol, libre de N₂ y H₂O)				
H ₂	35,73	34,80	35,70	37,44
CO ₂	49,78	47,14	43,39	43,74
CO	0,90	0,40	0,29	0,29
CH ₄	13,13	17,80	19,55	18,47
C ₂ H ₆	0,34	0,74	0,83	0,88
C ₃ H ₈	0,12	0,22	0,23	0,20
Selectividad (%)				
H ₂	23,70	22,49	23,32	24,08
Alcanos	21,87	29,78	33,41	32,13

En la Tabla 7.4 se presentan los resultados de la fase líquida empleando los catalizadores calcinados a 500 °C. La conversión global de glicerina muestra un comportamiento similar respecto a los que se llevaron a cabo con catalizadores calcinados a mayor temperatura, la conversión aumenta conforme se incrementa el contenido en níquel del catalizador. Por otro lado, la conversión de carbono a líquidos no varía notablemente al aumentar el contenido en Ni.

Tabla 7.4 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina. Catalizadores Ni/Al coprecipitados con distinto contenido de Ni calcinados a 500 °C. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20$ g cat. min/ g glicerina, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 25	Gly 27	Gly 27	Gly 28
Catalizador	15Ni/Al	28Ni/Al	41Ni/Al	54Ni/Al
T calcinación (°C)	500	500	500	500
Conversión global de glicerina (%)	37,19	57,23	75,25	72,33
Conversión de C a líquidos (%)	19,27	27,73	24,87	24,07
Selectividad (% base C)				
Acetaldehído	2,09	0,52	0,40	0,30
Acetona	0,51	0,23	0,27	0,20
MeOH	1,59	1,99	3,45	3,31
EtOH	19,88	15,10	15,98	13,75
Acetol	17,30	9,40	5,77	4,72
HAc	1,04	0,71	0,51	0,48
Ácido propanoico	0,20	0,09	0,10	0,11
1,2 propanodiol	47,99	49,87	41,18	37,37
Etilenglicol	9,39	22,19	32,07	40,98

En cuanto a las selectividades, la principal diferencia observada con respecto a los catalizadores calcinados a 750 °C es la gran cantidad de acetaldehído determinado con el catalizador 15Ni/Al, indicando que el bajo contenido en Ni de este catalizador no es suficiente para que finalice las reacciones de oxidación con este producto intermedio. Además, al igual que ocurría con los catalizadores calcinados a 750 °C, el EtOH, el acetol y el 1,2-propanodiol disminuyen su selectividad al aumentar el contenido de Ni, mientras que se observa un comportamiento contrario con los productos MeOH y etilenglicol, lo que indica que la reacción de craqueo catalítico de la glicerina está favorecida con elevados contenidos de Ni.

7.2.2 Influencia de la temperatura de calcinación

Comparando las dos temperaturas de calcinación (Tablas 7.1 y 7.3) empleadas, se observa que la conversión de carbono a gas es mayor en los catalizadores calcinados a 750 °C con la relación $M(II)/M(III) < 0,5$, es decir los catalizadores 15Ni/Al y 28Ni/Al, sin embargo los catalizadores con una relación $M(II)/M(III) > 0,5$ (41Ni/Al y 54Ni/Al) tienen conversiones de carbono a gas mayores al emplear la temperatura de calcinación de 500 °C. En general, estas diferencias no son muy acusadas, excepto para el catalizador 15Ni/Al que muestra una conversión de carbono a gas de 8,0% y 12,8% al calcinarlo a 500 y 750 °C respectivamente. El catalizador 15Ni/Al calcinado a 500 °C presenta una mayor proporción de espinela que otros catalizadores calcinados a 500 °C con mayor contenido de níquel según el análisis de XRD (Figura 3.8), también su reducibilidad es menor según el análisis de TPR (Figura 3.9). Por tanto, la temperatura de reducción de 500 °C puede no ser adecuada para la activación del catalizador.

En cuanto al contenido en hidrógeno es mayor para la temperatura de calcinación de 750 °C, excepto para el catalizador con mayor cantidad de níquel en su estructura (54Ni/Al). La tendencia para los contenidos de CO₂ y el CH₄ al comparar las dos temperaturas de calcinación es la contraria a la obtenida para el hidrógeno. La composición de la mezcla gaseosa analizada durante la reacción muestra mayores valores de CO₂ y CH₄ al emplear 500 °C en la calcinación y los catalizadores 15Ni/Al, 28Ni/Al y 41Ni/Al, mientras que para el catalizador 54Ni/Al calcinado a 750 °C estos valores son mayores que el catalizador calcinado a 500 °C. Esto confirma el hecho de que al emplear la temperatura de calcinación alta, excepto para el catalizador 54Ni/Al, el hidrógeno producido en el proceso no se

consume en tanta proporción en las reacciones paralelas de metanación y otras hidrogenaciones.

Al comparar los productos líquidos (Tablas 7.2 y 7.4) para las dos temperaturas de calcinación utilizadas se observa que para la relación más baja de Ni/Al (15Ni/Al) la conversión global de glicerina es considerablemente mayor en el caso del catalizador calcinado a 750 °C, siendo también mayor la conversión de carbono a líquidos. Sin embargo al aumentar el contenido en níquel la tendencia no se cumple y son los catalizadores calcinados a 500 °C, especialmente el 41Ni/Al, los que muestran mayores conversiones globales de glicerina. Las conversiones de carbono a líquido son mayores al emplear temperaturas de calcinación altas, siendo los catalizadores que tienen mayor proporción en su estructura de la espinela de níquel, lo que indica que favorece en mayor medida las reacciones de hidrogenación/deshidratación que se produce en la fase líquida. En cuanto a las selectividades, el comportamiento de los catalizadores calcinados a 500 °C muestra un comportamiento similar a los calcinados a 750 °C, la selectividad a etilenglicol y MeOH aumenta conforme el contenido en níquel es mayor y el resto de selectividades disminuye. Al comparar las temperaturas de calcinación se observa que la selectividad a acetol, producto intermedio en la reacción para la obtención de 1,2 propanodiol, es menor en los catalizadores calcinados a 500 °C lo que indica que esta temperatura de calcinación favorece la reacción de la formación de 1,2 propanodiol y es corroborado por el aumento en la selectividad a este producto en los catalizadores calcinados a 500 °C.

En las Figuras 7.1 a 7.5 se muestra la influencia del contenido de níquel y la temperatura de calcinación del catalizador sobre la evolución de los rendimientos a los principales gases, selectividad y conversión de carbono a gas. El rendimiento a H₂ (Figura 7.1) permanece estable con el tiempo para ambas temperaturas de calcinación cuando los catalizadores empleados son 15Ni/Al y 28Ni/Al, siendo el catalizador 15Ni/Al calcinado a 500 °C el que presenta menor actividad. El catalizador 41Ni/Al calcinado a 750 °C presenta una disminución en el rendimiento a hidrógeno con el tiempo hasta los 150 minutos de reacción para finalmente presentar valores similares a los catalizadores 15Ni/Al y 28Ni/Al, siendo éste el instante donde comienza a actuar la actividad residual del catalizador debido a la pérdida de material activo en el proceso. El catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 °C muestra una desactivación durante toda la reacción mientras que el mismo catalizador calcinado a 750 °C es estable con el tiempo, lo que indica que al aumentar la temperatura de calcinación hay más fase de espinela de níquel, más estable, por lo que en este catalizador

no se observa desactivación. Además para este catalizador calcinado a 500 °C el rendimiento a hidrógeno es mayor en los instantes iniciales de la reacción con respecto al calcinado a 750 °C porque actúa el NiO que favorece la reacción WGS hasta que éste se desactiva y hace que se igualen los valores y la actividad con el catalizador calcinado a 750 °C.

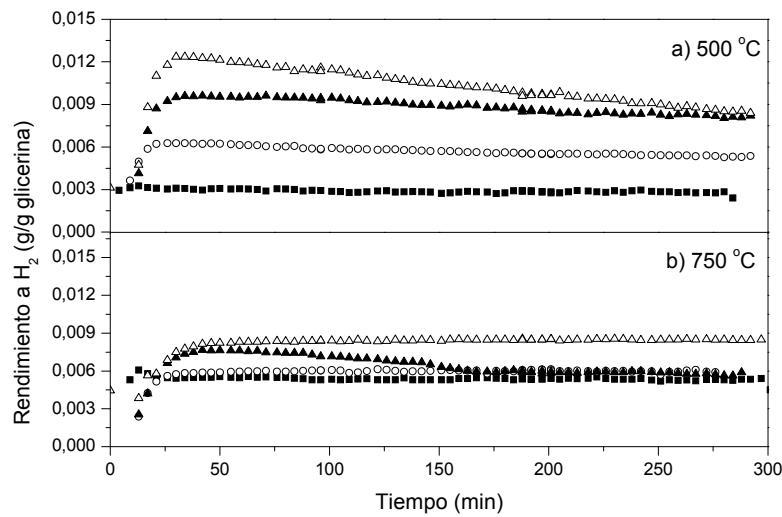


Figura 7.1 Evolución con el tiempo del rendimiento a H_2 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares $Ni/(Ni+Al)$. (■) 15%, (○) 28%, (▲) 41% y (Δ) 54%.

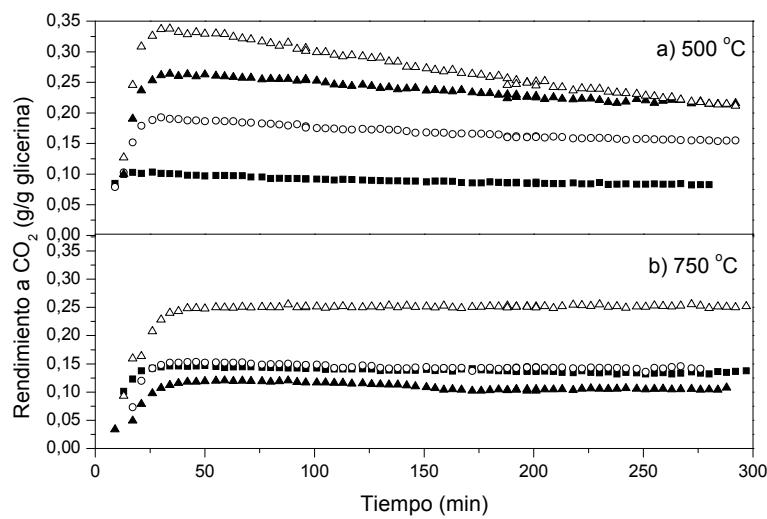


Figura 7.2 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO_2 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares $Ni/(Ni+Al)$. (■) 15%, (○) 28%, (▲) 41% y (Δ) 54%.

El rendimiento a CO_2 (Figura 7.2) es estable con el tiempo en todos los casos excepto para el catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 °C mostrando una desactivación a lo

largo de todo el proceso al igual que ocurría con el rendimiento a H_2 . En general, se obtienen mayores rendimientos a CO_2 cuando los catalizadores se calcinan a 500 °C.

El rendimiento a CH_4 (Figura 7.3) muestra una alta estabilidad con el tiempo para los catalizadores calcinados a 750 °C y un comportamiento muy similar al del CO_2 . Los valores de rendimiento a CH_4 para esta temperatura de calcinación son muy similares entre sí, excepto para el catalizador 54Ni/Al que presenta un mayor valor (0,04 g/g glicerina), aunque no supera el valor máximo obtenido por este mismo catalizador calcinado a 500 °C (0,057 g/g glicerina). Por otro lado, para el catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 °C se observa desactivación con el tiempo a lo largo de las 5 h en las que transcurre la reacción.

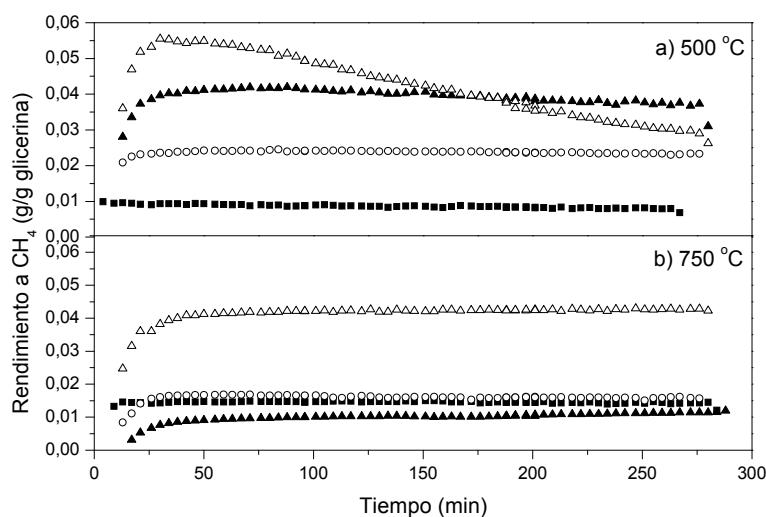


Figura 7.3 Evolución con el tiempo del rendimiento a CH_4 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares $Ni/(Ni+Al)$. (■) 15%, (○) 28%, (▲) 41% y (Δ) 54%.

En cuanto a la evolución con el tiempo de la selectividad a hidrógeno (Figura 7.4), para los catalizadores calcinados a 500 °C se observa una gran estabilidad con el tiempo y que no influye el contenido de níquel del catalizador, mostrando un valor en torno al 24%. Los catalizadores calcinados a 750 °C también presentan elevada estabilidad en la selectividad a hidrógeno con el tiempo, a excepción del catalizador 41Ni/Al cuya desactivación con el tiempo es acusada a lo largo de toda la reacción. Además, se observa mayor dispersión en los valores de selectividad, presentando un menor valor el catalizador 54Ni/Al.

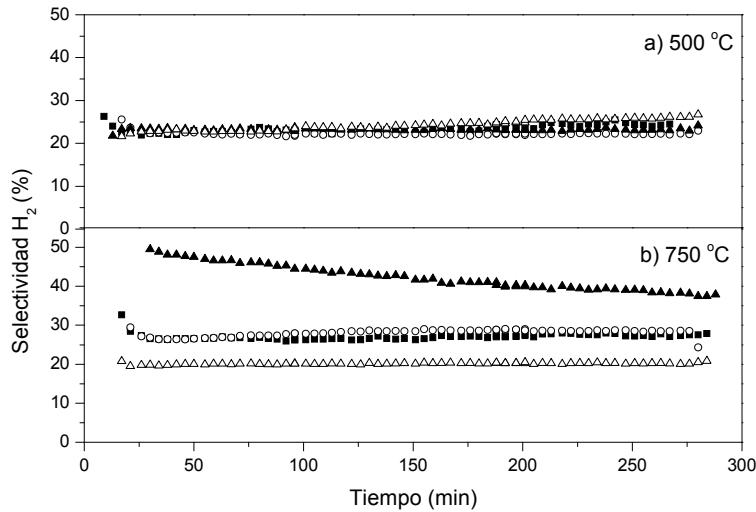


Figura 7.4 Evolución con el tiempo de la selectividad a H_2 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares Ni/(Ni+Al). (■) 15%, (○) 28%, (▲) 41% y (△) 54%.

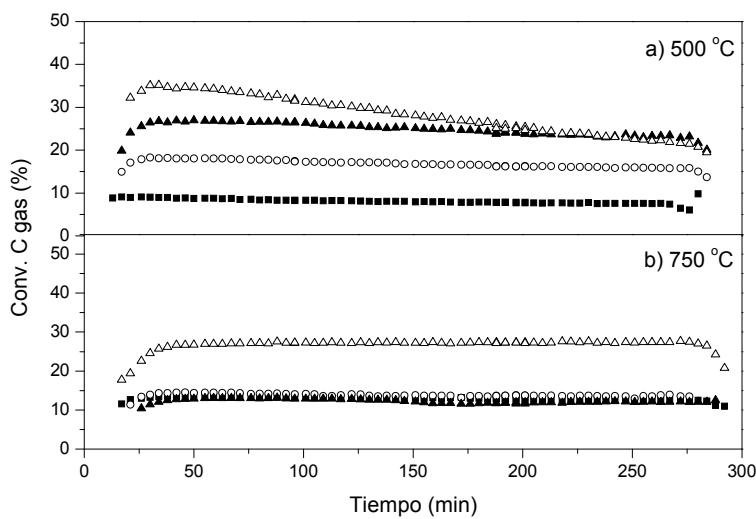


Figura 7.5 Evolución con el tiempo de la conversión de carbono a gas en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares Ni/(Ni+Al). (■) 15%, (○) 28%, (▲) 41% y (△) 54%.

La conversión de carbono a gas (Figura 7.5) para los catalizadores calcinados a 750 °C muestra una alta estabilidad y valores muy similares entre los catalizadores que disponen de una relación M(II)/M(III) < 1 (15Ni/Al, 28Ni/Al y 41Ni/Al) alrededor del 15%. Sin embargo, el catalizador cuya relación M(II)/M(III) es mayor a la unidad (54Ni/Al) muestra un valor superior al resto, alrededor del 25%, indicando que este catalizador favorece la formación de alkanos al haber mayor cantidad de espinela de níquel en su estructura. Por otro lado, los catalizadores calcinados a 500 °C aumenta la conversión de carbono a gas

conforme se incrementa el contenido en níquel de los catalizadores, además para el catalizador 54Ni/Al se observa desactivación con el tiempo inicialmente hasta que transcurren 150 minutos de la reacción equiparándose los valores a los obtenidos con el catalizador 41Ni/Al.

Los resultados obtenidos en las Figuras 7.1 a 7.5 muestran valores similares de rendimientos a los distintos gases, selectividad a hidrógeno y conversión de carbono a gases para los catalizadores 15Ni/Al, 28Ni/Al y 41Ni/Al calcinados a 750 °C. El catalizador 54Ni/Al calcinado a 750 °C presenta mayores rendimientos a H₂, CO₂, CH₄ y conversión de carbono a gas y menor selectividad a hidrógeno. El comportamiento del catalizador 54Ni/Al calcinado a 750 °C puede deberse a una mayor proporción de NiO en el catalizador calcinado y por tanto una mayor resucibilidad, lo que conlleva a la existencia de mayor cantidad de níquel metálico superficial que favorecería las reacciones de craqueo catalítico (**Ruta I**) y la metanación.

Los catalizadores calcinados a 500 °C muestran el incremento en los rendimientos a H₂, CO₂, CH₄ y conversión de carbono a gas con el aumento del contenido de níquel en el catalizador. La selectividad a hidrógeno es similar para todos los catalizadores calcinados a 500 °C. En los análisis de XRD (Figura 3.8) se observa que al aumentar el contenido en níquel de los catalizadores Ni/Al calcinados a 750 °C aparece una mayor proporción de cristalitas de NiO sobre la superficie del catalizador, las cuales son más fáciles de reducir que la fase de la espinela de níquel como se ha observado en el análisis de TPR (Figura 3.12). Esto se traduce en una mayor actividad en el catalizador 54Ni/Al proporcionando mayores rendimientos en los gases obtenidos en la reacción (exceptuando el CO). Además la superficie específica disminuye al aumentar el contenido en níquel de los catalizadores, provocando una pérdida del 35% (Tabla 3.8) de esta superficie, influyendo de manera significativa en la actividad catalítica. Esta disminución es debida al incremento en el número de cristalitas de NiO y de su tamaño, lo que concuerda con el hecho de que el catalizador 41Ni/Al presenta esa desactivación inicial hasta el momento en que su actividad permanece constante hasta la finalización de la reacción.

En la Figura 7.6 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos para ambas temperaturas de calcinación. Al comparar ambas temperaturas de calcinación la principal diferencia observada es que la cantidad de acetol es menor en todos los casos al emplear 500 °C como temperatura de calcinación, este compuesto se trata de un intermedio

para la obtención del producto mayoritario obtenido en el medio de reacción, el 1,2 propanodiol, mediante una hidrogenación en la fase líquida, y se ve favorecida en los catalizadores calcinados a 500 °C cuyas cristalitas son de menor tamaño (como se corrobora en el análisis XRD que corresponde a la Figura 3.8 del capítulo 3 de este trabajo), debido a que el aporte de hidrógeno es suficiente para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de la mayor parte del acetol formado por deshidratación de la molécula de glicerina. Este mayor consumo de hidrógeno se percibe en la Figura 7.1, evolución del rendimiento a H₂ con el tiempo, donde se observa una disminución de este gas con el tiempo como consecuencia del consumo de hidrógeno en estas reacciones producidas en la fase líquida.

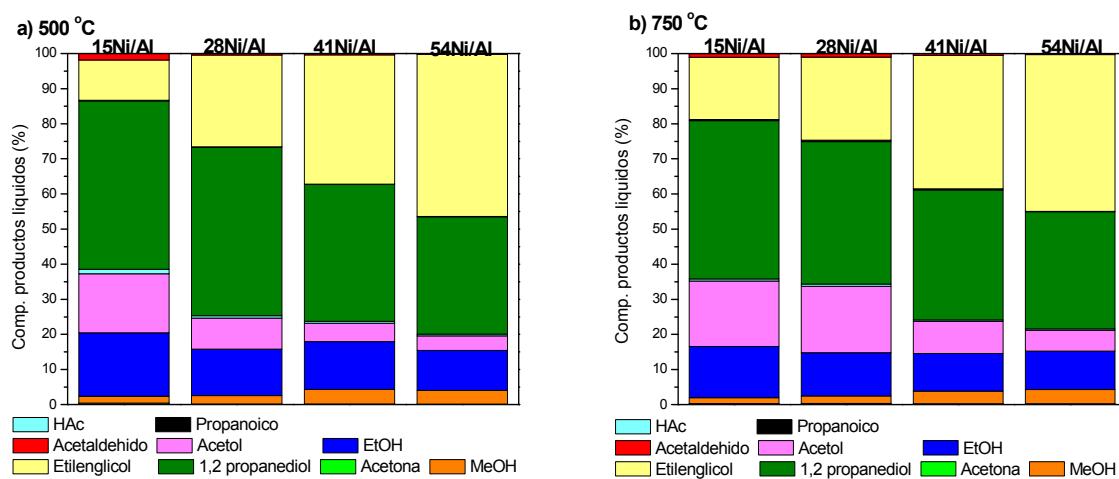


Figura 7.6 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con los catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares Ni/(Ni+Al).

Además para el catalizador 15Ni/Al, calcinado a 500 °C, se observa también la mayor composición en acetaldehído. Este producto es como consecuencia en primera instancia de la **ruta 3.1** del Esquema 5.14 del mecanismo propuesto para este proceso, donde se produce la eliminación por deshidratación del grupo alcohólico del carbono central de la glicerina y una posterior reacción retro-aldólica del intermedio 3-hidroxipropanal donde se obtiene formaldehído y acetaldehído. Además, este producto también se obtiene mediante la **ruta 2.3** (Esquema 5.13) mediante la deshidrogenación del acetol obtenido por deshidratación del grupo OH primario de la glicerina. Estas dos rutas de reacción están favorecidas por este catalizador con déficit en el catión divalente y calcinado en condiciones más suaves. Como consecuencia del mayor aporte de acetaldehído en la composición de los productos líquidos se obtiene una mayor proporción de HAc el cual a su vez se obtiene por oxidación del acetaldehído. Por último, se observa que con condiciones suaves de calcinación (500 °C) se favorece la reacción hacia EtOH a través de la **ruta 1.2**

del Esquema 5.5 mediante la deshidratación del etilenglicol, por lo que también la composición de éste último (etilenglicol) es menor para los catalizadores calcinados a 500 °C.

En la Figura 7.7 se muestra la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos para las distintas relaciones Ni/(Ni+Al) estudiadas para las dos temperaturas de calcinación. Al comparar las dos temperaturas de calcinación se observa que para la relación más baja de Ni/Al (15Ni/Al) la conversión global de glicerina es mayor en el caso del catalizador calcinado a 750 °C, sin embargo al aumentar el contenido en níquel la tendencia se invierte y son los catalizadores calcinados a 500 °C los que muestran mayores conversiones globales de glicerina. Las conversiones de carbono a líquido son mayores al emplear temperaturas de calcinación altas, la cantidad de NiAl_2O_4 presente en los catalizadores calcinados a 750 °C, independientemente de la relación Ni/Al empleada, podría favorecer las reacciones de hidrogenación/deshidratación que se producen en la fase líquida.

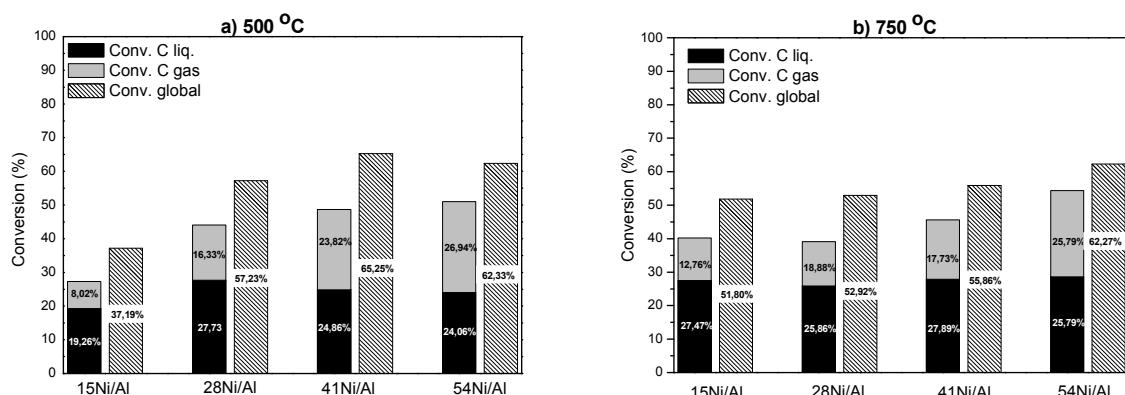


Figura 7.7 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas y de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa con los catalizadores Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C para las distintas relaciones molares Ni/(Ni+Al).

7.2.3 Caracterización del catalizador después de la reacción

Con la finalidad de obtener información a partir de los catalizadores una vez finalizada la reacción se realizó la caracterización del catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 y 750 °C, mediante diversas técnicas (XRD, SEM, TGA, TPO y análisis elemental por ICP). Se seleccionó este catalizador debido a la desactivación observada en los rendimientos de los gases con el tiempo cuando la temperatura de calcinación era de 500 °C.

El análisis de XRD se llevó a cabo con el objetivo de conocer las fases cristalinas presentes en el catalizador después de tener lugar la reacción. En la Figura 7.8 se representa el análisis de XRD antes y después de la reacción de APR con glicerina. Para ambas temperaturas de calcinación se observa que la cristalinidad de los catalizadores después de la reacción aumenta significativamente obteniéndose picos más estrechos y por tanto tamaños mayores en las cristalitas del catalizador. No se observa la presencia de la fase cristalina de carbono, con valores $2\theta = 26^\circ$ y $54,8^\circ$, por lo que se espera no encontrar una gran cantidad de coque sobre la superficie del catalizador, como se aprecia más adelante en el análisis de TPO (Figura 7.11).

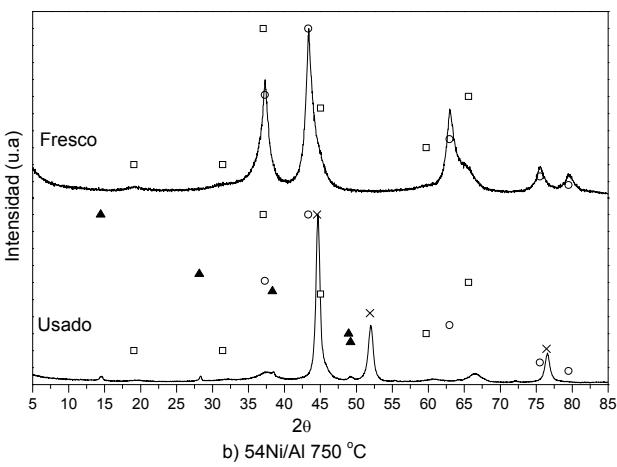
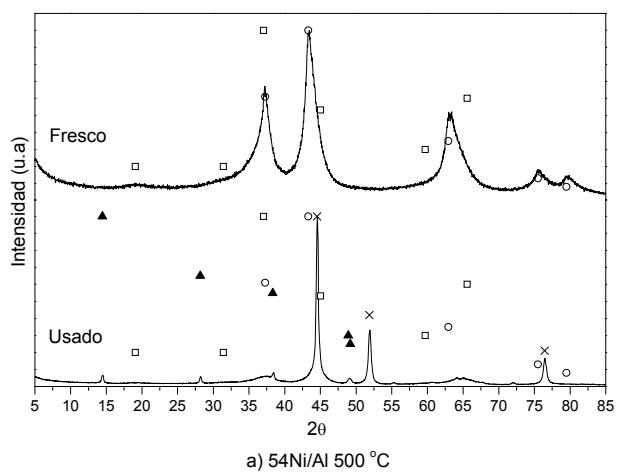


Figura 7.8 Análisis XRD del catalizador 54Ni/Al antes y después de la reacción calcinados a) 500 °C y b) 750 °C. Patrones empleados: (○) NiO, (□) NiAl₂O₄, (X) Ni, (▲) bohemita (AlO(OH)).

Se observa la presencia de una nueva fase cristalina después de la reacción la cual ha sido identificada como bohemita (AlO(OH)). Se trata de un hidróxido de aluminio hidratado que se produce al trabajar en fase acuosa, las principales señales aparecen a $2\theta = 14^\circ$, $27,5^\circ$ 38° y $49,5^\circ$. Al comparar los resultados obtenidos del catalizador fresco y después de la reacción la mayor diferencia observada es una gran disminución de la fase de NiO y NiAl_2O_4 y la aparición de la fase de níquel metálico ($2\theta = 44,5^\circ$, 52° y $77,5^\circ$) que muestra que el catalizador sigue activo una vez finalizada la reacción. El catalizador calcinado a 750°C muestra que además de la fase de níquel metálico se encuentra presente en mayor proporción la fase NiAl_2O_4 (66°) que en el catalizador calcinado a 500°C , lo que explicaría la desactivación de este catalizador con el tiempo como se observa en las Figuras 7.1, 7.2, 7.3 y la mayor estabilidad de los catalizadores calcinados a 750°C . También se observan cristalitas de níquel más pequeñas para los catalizadores calcinados a 750°C .

Las imágenes SEM se tomaron con un microscopio electrónico JEOL-JSM 7400 capaz de generar imágenes de electrones secundarios y electrones retrodispersados acelerados con un voltaje comprendido entre 0.2 y 40 kV. En la Figura 7.9 se presentan las imágenes obtenidas después de la reacción de APR de glicerina.

En estas imágenes se observa una nueva estructura laminar o interlaminar que se asocia con la aparición de una fase cristalina (bohemita AlO(OH)) la cual ha sido identificada mediante el análisis de XRD del catalizador. No se observa carbono filamentoso o “whiskers” después de la reacción que pudiera hacer pensar que se deposita coque sobre el catalizador.

La estructura laminar de bohemita ha sido identificada en numerosos artículos y trabajos. Al-Sheeha y cols., (2008) basaron su estudio en el reciclaje de catalizadores usados en la industria petrolera para la recuperación de los metales basándose en que muchos de estos catalizadores usan como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, separando el metal, normalmente Ni, mediante una digestión con NaOH (eliminando el NiO que es insoluble en NaOH) y la posterior precipitación en forma de Al(OH)_3 (bayerita) mediante un flujo de CO_2 , a continuación con un tratamiento hidrotérmico a bajas temperaturas ($150\text{-}250^\circ\text{C}$) y altas presiones obtienen bohemita (AlO(OH)), que es lo que ocurre en este proceso, y en última instancia se obtiene de nuevo el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante una calcinación a 500°C a partir de la bohemita obtenida.

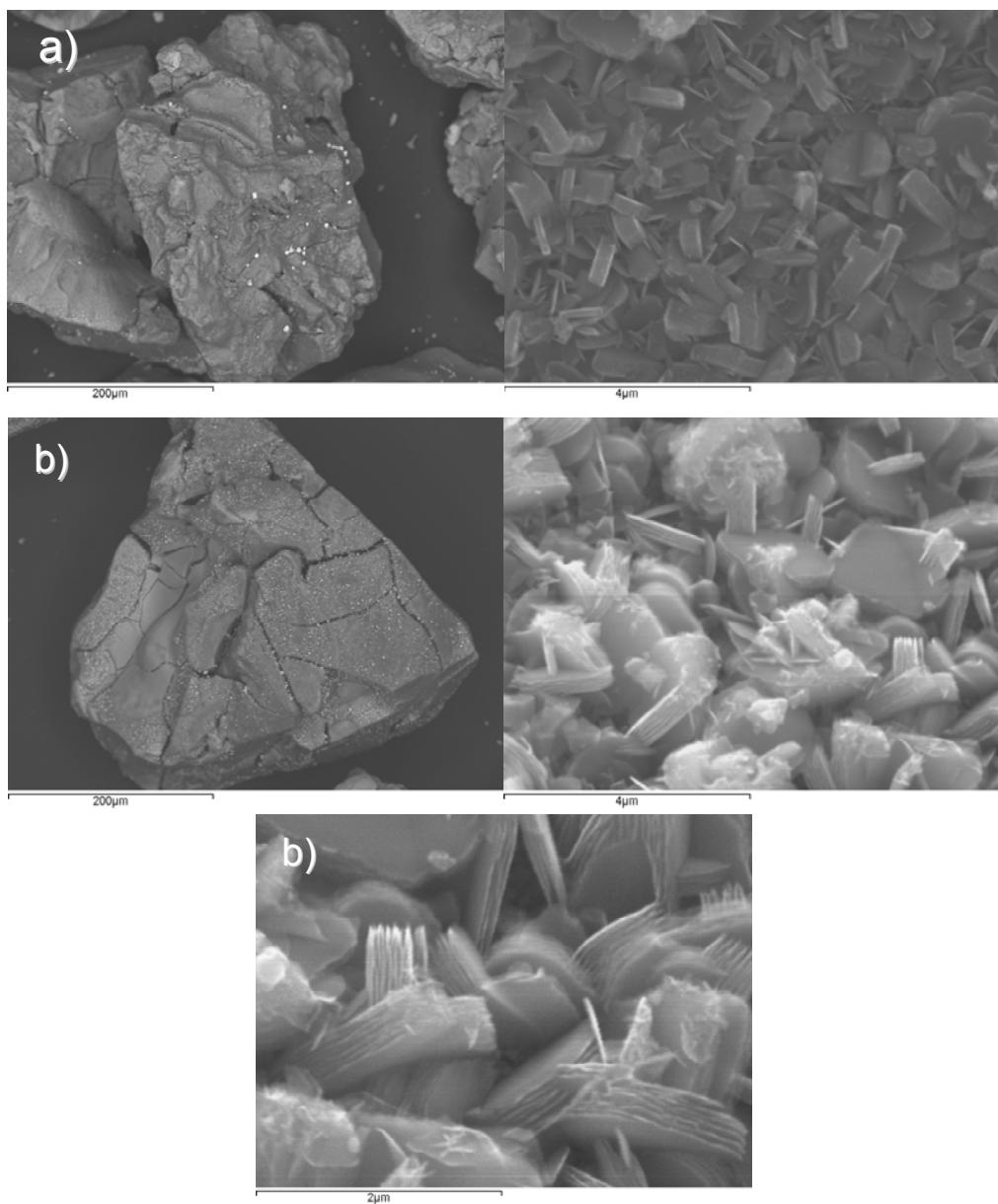


Figura 7.9 Análisis SEM del catalizador 54Ni/Al después de la reacción calcinado a) 500 °C y b) 750 °C.

Los resultados de las pruebas termogavimétricas (TGA) se presentan en la Tabla 7.5 y en la Figura 7.10 y fueron llevados a cabo mediante el equipo TG DTA/DSC STA 449 F3 Júpiter de la marca Netzsch. Las condiciones empleadas fueron una rampa de temperatura de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 900 °C, con un flujo de nitrógeno de 30 cm³ N/min y una cantidad de muestra aproximadamente de 40 mg. Este tipo de análisis se llevó a cabo con el objetivo de conocer las temperaturas en las que se producen las diferentes descomposiciones y observar cómo afectan las condiciones de operación sobre la estructura del catalizador.

Tabla 7.5 Etapas de la descomposición termogravimétrica del catalizador 54Ni/Al después de la reacción calcinado a) 500 °C y b) 750 °C.

T calc = 750 °C		T calc = 500 °C	
38,1127 mg		24,2718 mg	
Temperatura (°C)	% pérdida masa	Temperatura (°C)	% pérdida masa
85-250	2,7	80-220	3,1
250-370	3,8	220-370	4,1
370-500	1,1	370-500	3,7
500-750	1,1	500-750	1,7
Total	8,7	Total	12,4

Los resultados de TGA indican que el catalizador calcinado a 500 °C experimenta una pérdida de masa total del 12,4% mientras que la pérdida es menor, un 8,7%, en el caso de la calcinación a 750 °C. Esta pérdida de masa en el catalizador está directamente relacionada con la liberación del agua adsorbida durante la reacción y la transformación de la bohemita (AlO(OH)) en Al_2O_3 . La bohemita se descompone en cuatro etapas con una pérdida de peso teórica del 11,5% (Yang y cols., 2009) según la ecuación: $2\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, valores muy similares a los resultados obtenidos en este trabajo.

Yang y cols., (2009) estudiaron la deshidroxilación de una bohemita natural y de otra sintetizada en el laboratorio, realizando análisis mediante espectroscopía de emisión por infrarrojos y completando el trabajo al realizar descomposiciones térmicas de ambas bohemitas concluyendo que la transformación de la bohemita a alúmina se puede ajustar mediante un mecanismo de cuatro etapas: I) la pérdida de masa de agua fisisorbida, II) pérdida de masa de agua quimisorbida, III) transformación de la bohemita en alúmina de transición, IV) deshidratación de alúmina de transición a Al_2O_3 .

El análisis TGA del catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 °C muestra cuatro etapas en su descomposición: la primera a 150 °C que equivale a una pérdida de masa 3,1% y que corresponde a una deshidratación; la segunda etapa a 280 °C aproximadamente con una pérdida de masa de 4,1%; la tercera etapa con una pérdida de masa de 3,7% a 450 °C debida a la deshidroxilación de la bohemita; y la última etapa que transcurre alrededor de los 500 °C con una pérdida de masa de 1,7% que corresponde con la última deshidratación y la transformación completa de la bohemita a la forma alúmina. El análisis TGA del catalizador 54Ni/Al calcinado a 750 °C también muestra cuatro etapas. Las principales diferencias se observan en la tercera y cuarta etapa, lo que indicaría un mayor contenido de bohemita cuando se utiliza el catalizador calcinado a 500 °C y una menor estabilidad durante la reacción.

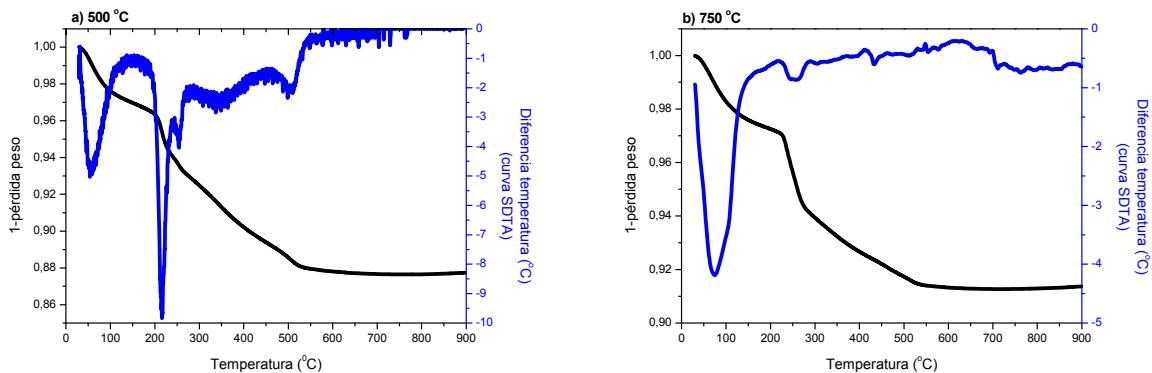


Figura 7.10 Análisis termogravimétrico del catalizador 54Ni/Al después de la reacción calcinados a) 500 °C y b) 750 °C.

Los análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) se exponen en la Figura 7.11. Estos análisis se llevaron a cabo con la finalidad de cuantificar y caracterizar los depósitos carbonosos formados sobre la superficie del catalizador. Se utilizó un flujo de 30 cm³ N/min de una mezcla al 5% de O₂/Ar, partiendo desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de 10 °C/min. El CO₂ generado fue medido con un espectrómetro de masas. Los análisis se realizaron en el Instituto de Carboquímica (ICB) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

En la Tabla 7.6 se muestran los resultados de la cuantificación del carbono encontrado en la superficie del catalizador. Se observa una mayor cantidad de carbono en el catalizador calcinado a 500 °C, lo que implica una mayor formación de coque en las mismas condiciones experimentales. Los valores de contenido en carbono son muy pequeños en comparación con los valores que se obtienen en otro tipo de procesos, como en el reformado de la fracción acuosa de los líquidos de pirólisis con vapor de agua, donde se obtienen hasta seis veces más cantidad de residuo carbonoso que en este proceso (Medrano y cols., 2011).

Tabla 7.6 Resultados de la cuantificación del carbono analizado mediante TPO del catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 y 750 °C después de la reacción.

Experimento	Gly 28	Gly 24
Catalizador	54Ni/Al 500 °C	54Ni/Al 750 °C
Contenido en C (mg C/ g cat.)	24	13

En la representación gráfica (Figura 7.11) se observan dos picos en el catalizador que se calcinó a 750 °C. El primer pico se ve en un intervalo de temperaturas entre 250 y 350 °C, mientras que el segundo de menor tamaño aparece a una temperatura comprendida entre 350 y 500 °C. Sin embargo, para el catalizador calcinado a 500 °C solo aparece un

pico de una anchura considerable, donde se puede intuir el solapamiento de los dos picos que se observan en el caso anterior, debido al incremento de carbono oxidado en el análisis.

Las señales obtenidas se pueden relacionar según la bibliografía consultada (Trimm y cols., 1997) con el C_{α} , que es el carbono producido a partir de la disociación de hidrocarburos en la superficie del níquel, el cual es extremadamente reactivo y se puede gasificar fácilmente. Otros autores como Basagiannis y Verykios (2007) detectaron dos picos en el análisis de TPO del catalizador empleado en el reformado de ácido acético con vapor de agua; un pico a baja temperatura, alrededor de 350 °C, que lo asociaron con el carbono depositado en la superficie del níquel y otro pico a temperaturas más elevadas, en torno a 750 °C, que lo asociaron con carbono grafítico.

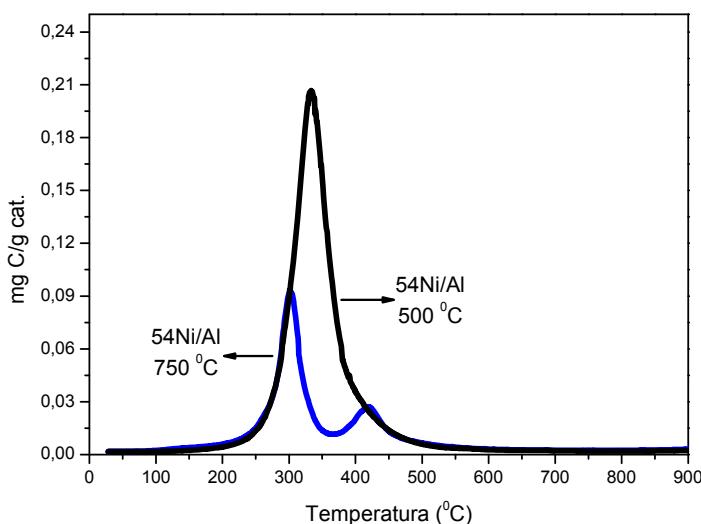


Figura 7.11 Análisis TPO del catalizador 54Ni/Al después de la reacción calcinado a 500 y 750 °C.

Este último tipo de carbono no se detectó sobre la superficie de los catalizadores analizados del presente trabajo tal y como se observó por SEM. Sin embargo, los análisis TPO de este trabajo muestran señales a bajas temperaturas. Bayraktar y Kugler (2002) trabajaron sobre espectros de TPO de catalizadores usados en el craqueo del petróleo deconvolucionando la señal obtenida en cuatro picos que corresponden a diferentes tipos de coque sobre el catalizador. El primer pico lo relacionaron con la desorción de hidrocarburos o al coque que contiene hidrógeno (especies CH_x) sobre la superficie del carbono, a una temperatura en torno a los 300 °C. El segundo pico se asocia con la oxidación catalizada por el metal del catalizador sobre el depósito carbonoso producido, denominado coque

contaminante, que transcurre a una temperatura aproximada de 425 °C, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo. Además, Bayraktar y Kugler (2002) observaron otros dos picos a temperaturas más elevadas, alrededor de 500 y 700 °C respectivamente, relacionando ese tercer pico con la conversión del coque debido a los sitios más ácidos del catalizador y el último pico se encuentra relacionado con la formación de coque grafitico. Estos dos últimos picos no se detectaron en este trabajo debido muy probablemente a las bajas temperaturas empleadas en el proceso.

Por último se realizó un análisis elemental por ICP-OES a los líquidos recogidos tras finalizar la reacción empleando el catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 °C, con la finalidad de registrar si en las reacciones que tienen lugar en el reformado en fase acuosa se produce la pérdida de parte del catalizador debido a una lixiviación ocasionada por trabajar en un medio acuoso. Los resultados obtenidos vislumbraron que efectivamente una pequeña cantidad de catalizador se hallaba en el líquido recogido tras la reacción. La proporción encontrada tanto de níquel como de aluminio corresponde con un 0,084 mg Ni/g cat. y 0,029 mg Al/g cat. respectivamente, lo que indica que en estas condiciones parte de la fase activa del catalizador se pierde y se puede atribuir a la desactivación observada en los rendimientos a gases. Además, se observa también una pérdida, aunque en menor proporción, del soporte del catalizador que pudiera estar relacionada con la formación de la fase bohemita (AlO(OH)).

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores 54Ni/Al calcinados a 500 y 750 °C después de la reacción se concluye que el catalizador calcinado a 500 °C presenta mayor formación de coque sobre la superficie del catalizador, mayor cantidad de fase bohemita y cristalitas de níquel de mayor tamaño, además de la desaparición de la fase espinela. Estos resultados además de la pérdida de níquel y aluminio durante la reacción constatan la desactivación observada para este catalizador.

7.2.4 Resumen y selección del catalizador

Se han llevado a cabo experimentos de APR de glicerina utilizando catalizadores Ni/Al coprecipitados empleando diferentes relaciones molares Ni/Ni+Al (15, 28, 41 y 54%) calcinados a 500 y 750 °C, con la finalidad de conocer su actividad, selectividad y su distribución tanto a productos gaseosos como a productos líquidos.

En general, los catalizadores calcinados a 750 °C presentan rendimientos a los distintos gases estables con el tiempo. Los mayores rendimientos a gases se obtuvieron con el catalizador 54Ni/Al, aunque el contenido en hidrógeno fue menor y el contenido a alkanos mayor que para contenidos en níquel menores, probablemente porque este catalizador contiene una mayor cantidad de cristalitas de NiO, las cuales al ser más fáciles de reducir que NiAl_2O_4 . Sin embargo, los catalizadores calcinados a 500 °C muestran que al incrementar el contenido en níquel aumentan los rendimientos gaseosos. Por otro lado, el catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 °C muestra una desactivación con el tiempo, si bien es el que produce mayores rendimientos a gases incluso por encima de los catalizadores calcinados a 750 °C.

Al comparar las dos temperaturas de calcinación se observa que la conversión de carbono a gas es mayor en los catalizadores calcinados a 750 °C si se trabaja con relaciones $\text{M(II)}/\text{M(III)} < 0,5$ (15Ni/Al y 28Ni/Al). Sin embargo, los catalizadores con una relación $\text{M(II)}/\text{M(III)} > 0,5$ (41Ni/Al y 54Ni/Al) tienen conversiones de carbono a gas mayores al emplear la temperatura de calcinación de 500 °C, probablemente debido a la pérdida de superficie específica y a la generación de una mayor proporción de la fase de espinela, que es más difícil de reducir, al emplear la temperatura de 750 °C .

Los productos líquidos mayoritarios obtenidos son: etilenglicol, EtOH, acetol y 1,2 propanodiol. Al emplear 750 °C en la calcinación de los catalizadores se observa como la selectividad a etilenglicol aumenta al trabajar con el catalizador 54Ni/Al, lo que indica que la elevada presencia de NiO favorece el craqueo de la molécula de glicerina. Otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que proviene de la deshidratación/hidrogenación del etilenglicol, el catalizador que proporciona mayor cantidad de EtOH es el 15Ni/Al, que por su contra es el que menor afinidad tiene hacia el etilenglicol, lo que indica que el catalizador 54Ni/Al beneficia las reacciones del EtOH a derivados de alkanos mediante hidrogenaciones/deshidrogenaciones, lo cual es capaz debido a su elevado rendimiento a hidrógeno. Por otro lado, la selectividad a 1,2 propanodiol disminuye al aumentar la cantidad de níquel en el catalizador. Empleando el catalizador 15Ni/Al, en cuya composición hay gran parte de NiAl_2O_4 en su superficie, se favorece la deshidratación del alcohol primario de la glicerina, obteniéndose grandes cantidades de acetol, molécula intermedia en la obtención de 1,2 propanodiol, pero este catalizador tiene rendimientos bajos a H_2 y no es capaz de hidrogenar todo el acetol, lo cual

si se consigue al emplear el catalizador 54Ni/Al donde prácticamente todo el acetol que se transforma a 1,2 propanodiol.

Al comparar las dos temperaturas de calcinación se observa que para el catalizador 15Ni/Al la conversión global es mayor para la calcinación de 750 °C. Sin embargo, al aumentar el contenido en níquel la tendencia se invierte y son los catalizadores calcinados a 500 °C los que muestran mayores conversiones globales de glicerina. En general, las conversiones de carbono a líquido también son mayores al emplear 750 °C en la calcinación, lo que da idea de que cuanta mayor proporción de NiAl_2O_4 haya en el catalizador más se verán favorecidas las reacciones de hidrogenación/deshidratación que se produce en la fase líquida. Además, se observó que en los catalizadores calcinados a 500 °C la cantidad de acetol obtenida es menor en todos los casos, probablemente debido a que las cristalitas son de menor tamaño y favorece la reacción WGS y, por tanto el aporte de hidrógeno necesario para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de la mayor parte del acetol formado, para obtener 1,2 propanodiol es viable. Por último, se observa que con condiciones suaves de calcinación se favorece la reacción hacia EtOH a través de la deshidratación del etilenglicol, por lo que también la composición del etilenglicol es menor para los catalizadores calcinados a 500 °C.

Con el propósito de averiguar las causas del comportamiento de estos catalizadores en el proceso APR, se llevó a cabo una caracterización después de tener lugar la reacción. Se realizó un análisis de XRD del catalizador 54Ni/Al, en el cual se observó que además de encontrarse la fase de níquel metálico había mayor proporción de la fase espinela de níquel en los catalizadores calcinados a 750 °C con respecto a los calcinados a 500 °C, lo cual concuerda con la desactivación mostrada con este catalizador. Además se observó la presencia de una nueva fase cristalina, la bohemita (AlO(OH)). La aparición de la bohemita levantó sospechas sobre su posible responsabilidad en la desactivación del catalizador 54Ni/Al, por lo que se realizó un análisis TGA y de esta manera se estudió la descomposición térmica de estos catalizadores, la cual está relacionada con la liberación del agua adsorbida durante la reacción y la transformación de la Al_2O_3 en bohemita (AlO(OH)). Estos resultados mostraron que el catalizador calcinado a 500 °C experimenta una pérdida de masa total del 12,4%, mientras que la pérdida es menor, un 8,7%, en el caso de la calcinación a 750 °C, lo cual está relacionado con la mayor cantidad de NiAl_2O_4 presente en los catalizadores calcinados a 750 °C, que le confiere mayor estabilidad a la estructura del catalizador. Además se realizó un análisis de ICP del producto líquido recogido tras

finalizar la reacción y se analizó la presencia tanto de níquel como de aluminio lo que indica la pérdida de parte del catalizador en el proceso. Por último, se realizaron análisis de TPO con la intención de cuantificar e identificar los depósitos carbonosos que se generan en esta reacción sobre la superficie del catalizador, los resultados indican que el bajo contenido en carbono del catalizador calcinado a 750 °C es debido a su estructura y a las fases cristalinas presentes en él, principalmente NiAl_2O_4 , que confiere mayor estabilidad al catalizador.

A la hora de seleccionar el mejor catalizador hay que tener en cuenta el uso posterior tanto de los productos gaseosos obtenidos como de los productos líquidos. La utilización de catalizadores con bajos contenidos en níquel proporciona altos contenidos en H_2 y CO_2 ; mientras que al aumentar el contenido en níquel se obtienen altos rendimientos a CH_4 . En cualquier caso la temperatura de calcinación más adecuada es 750 °C ya que a esta temperatura la estabilidad de los catalizadores es excelente. Por otro lado, el producto mayoritario en los líquidos recolectados ha sido el 1,2 propanodiol cuya selectividad ronda entre el 35 y 50%, la obtención de este producto se encuentra favorecida empleando catalizadores con pequeños contenidos en níquel y empleando temperaturas de calcinación moderadas. Con el propósito de continuar con el estudio y desarrollo de estos catalizadores empleando distintos tipos de modificadores se eligió como más adecuado la relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al})$ del 28% y una temperatura de calcinación de 750 °C.

7.3 Catalizadores Ni/Al coprecipitados con modificador del soporte

En esta sección se van a presentar los resultados obtenidos en el APR de glicerina utilizando los distintos catalizadores coprecipitados Ni/Al modificados con magnesio, lantano y titanio. La preparación y caracterización se encuentra descrita en el capítulo 3 de este trabajo, donde se pueden encontrar las principales características de estos catalizadores en la Tabla 3.1, sección 3.1.1.

7.3.1 Análisis y discusión de los resultados del APR de glicerina

Con el fin de estudiar cómo afecta sobre la actividad y la selectividad del catalizador Ni/Al con diferentes modificadores del soporte, fueron preparados tres catalizadores añadiendo diferentes proporciones de magnesio, lantano y titanio. Los catalizadores se redujeron durante 1 h empleando un flujo de H_2 de 100 cm^3 N/min a la temperatura de 650

°C. En el caso del catalizador Ni/AlMg se llevaron a cabo tres réplicas mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

La mayor conversión de carbono a gas (Tabla 7.7) se registra al modificar el catalizador 28Ni/Al con magnesio. El bajo valor de conversión de carbono a gas del catalizador Ni/AlTi implica la prácticamente insignificante actividad de este catalizador para este proceso, pero por otra parte se obtuvo uno de los valores más altos en la composición en hidrógeno lo que muestra que la reacción WGS derivó hacia la formación de H₂ de manera prioritaria frente a la reacción de metanación.

Tabla 7.7 Resultados de la fase gas del APR de glicerina con catalizadores Ni/Al modificados mediante Mg, La y Ti. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5h reacción, 1g de catalizador, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 3	Gly 29	Gly 30	Gly 31
Catalizador	28Ni/Al	Ni/AlMg	Ni/AlLa	Ni/AlTi
Conversión de C a gas (%)	17,88 ± 3,19	21,42 ± 1,29	17,88	1,97
Composición (%mol, libre de N₂ y H₂O)				
H ₂	38,54 ± 2,52	37,01 ± 1,49	29,88	50,10
CO ₂	43,78 ± 1,40	43,20 ± 0,33	49,07	38,24
CO	1,01 ± 0,35	0,35 ± 0,01	0,50	4,39
CH ₄	15,55 ± 1,87	19,50 ± 1,15	19,22	7,03
C ₂ H ₆	0,91 ± 0,20	0,78 ± 0,04	1,04	0,24
C ₃ H ₈	0,20 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,30	0,00
Selectividad (%)				
H ₂	27,4 ± 2,79	23,73 ± 1,54	17,83	42,82
Alcanos	28,7 ± 2,74	33,07 ± 1,14	30,94	14,97

La composición de la mezcla gaseosa revela como el catalizador Ni/AlTi es el que mayor contenido en H₂ posee. Además, cabe destacar la baja composición que muestra a CH₄, gas junto al CO₂ que conforma la mayor parte de la aportación en la conversión de carbono a gas de la reacción, lo que influye notablemente en el cálculo de este factor. Este catalizador muestra un elevado contenido de CO, lo que hasta el momento no se había observado en este proceso con otros catalizadores. El catalizador Ni/AlLa presenta el mayor contenido en CO₂, C₂ y C₃, lo que indica que el lantano al facilitar la dispersión del níquel sobre el soporte favorece el craqueo de la molécula de glicerina. También cabe destacar en el caso de este catalizador el bajo contenido en H₂ obtenido. Por otro lado, el catalizador Ni/AlMg es el que mayor conversión de carbono a gas produce.

Los rendimientos a gases (Figura 7.12 y 7.13) permanecen estables con el tiempo al añadir diferentes modificadores al catalizador 28Ni/Al, sin llegar a observarse desactivación en ninguno de ellos. La modificación del catalizador 28Ni/Al añadiendo a su estructura magnesio o lantano muestra como el rendimiento a CO_2 y CH_4 se incrementó; mientras que el rendimiento a CO descendió frente a los valores obtenidos con el catalizador de referencia (28Ni/Al), por lo que estos modificadores favorecen la reacción de intercambio WGS (Ec. 2.3) y la metanación del CO (Ec. 2.4).

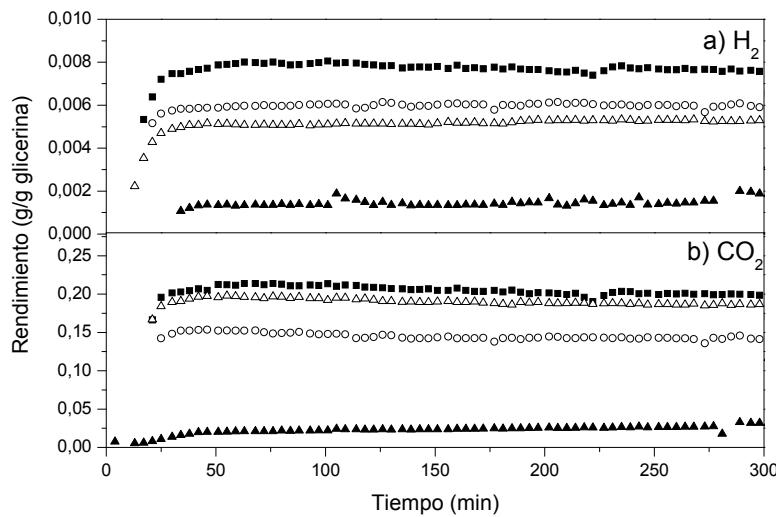


Figura 7.12 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H_2 y CO_2 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al modificados mediante Mg, La y Ti. (○) 28Ni/Al, (■) Ni/AlMg, (Δ) Ni/AlLa y (▲) Ni/AlTi.

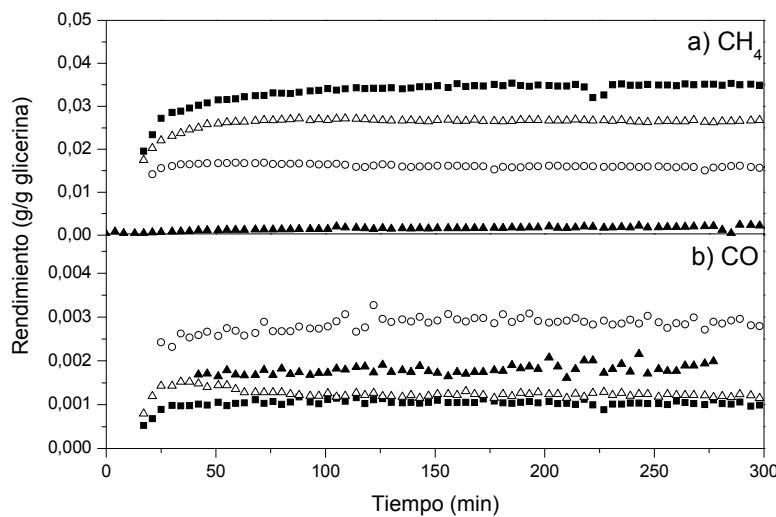


Figura 7.13 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al modificados mediante Mg, La y Ti. (○) 28Ni/Al, (■) Ni/AlMg, (Δ) Ni/AlLa y (▲) Ni/AlTi.

Sin embargo, el rendimiento a H_2 sufre una pequeña variación con las tendencias anteriormente observadas resultando un mayor rendimiento al emplear el catalizador de referencia frente al modificado con lantano. Este hecho se ve comprometido con las reacciones que tienen lugar en la fase líquida donde se ven favorecidas las hidrogenaciones con el catalizador modificado con lantano, ya que se obtiene una conversión global de glicerina mayor. El catalizador modificado con magnesio es el que mayores rendimientos a H_2 produce, pero al observar los líquidos resultantes de la reacción se aprecia que sufre menos reacciones de hidrogenación en la fase líquida, lo que indica que este modificador es adecuado para que tenga lugar el craqueo catalítico de la molécula de glicerina, pero no para hidrogenar los productos obtenidos de ese craqueo (acetol, 1,2 propanodiol, etanol).

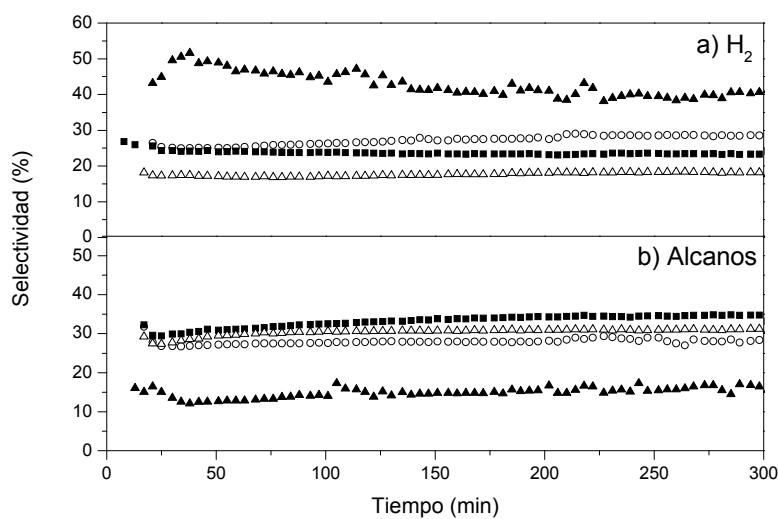


Figura 7.14 Evolución con el tiempo de la selectividad a H_2 y alkanos en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al modificados mediante Mg, La y Ti. (○) 28Ni/Al, (■) Ni/AlMg, (Δ) Ni/AlLa y (▲) Ni/AlTi.

La selectividad a hidrógeno y a alkanos (Figura 7.14) para estos catalizadores modificados muestra que el catalizador más selectivo a hidrógeno y menos selectivo a alkanos es el modificado con titanio (Ni/AlTi), alrededor del 40 y 15% respectivamente, si bien cabe destacar que se observa una ligera desactivación con el tiempo para la selectividad a hidrógeno. El modificador que menor selectividad a hidrógeno muestra es el lantano encontrándose por debajo del catalizador de referencia (28Ni/Al), este hecho puede encontrarse relacionado con las hidrogenaciones que tienen lugar en el medio acuoso en el cual transcurre el proceso, la elevada dispersión del níquel debido a la adición del lantano al catalizador hace que existan más sitios activos capaces de catalizar rápidamente estas reacciones de hidrogenación.

En la Tabla 7.8 se observa como influye el tipo y naturaleza del modificador añadido al catalizador Ni/Al sobre la conversión global de glicerina en este proceso. La mayor conversión global se obtiene con el modificador de lantano, probablemente debido a la alta capacidad de convertir la glicerina en productos líquidos, ya que los productos gaseosos obtenidos con este modificador es inferior a los obtenidos con el catalizador Ni/AlMg o incluso con el de referencia 28Ni/Al. Las selectividades correspondientes a los productos líquidos obtenidos en la reacción nos dan información sobre la actuación del modificador del catalizador sobre estas reacciones que se producen simultáneamente a la obtención de la corriente gaseosa, si favorece el craqueo catalítico de la glicerina o si favorece las reacciones de hidrogenación.

Tabla 7.8 Resultados de la fase líquida del APR de glicerina con catalizadores Ni/Al modificados mediante Mg, La y Ti. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5h reacción, 1g de catalizador, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 3	Gly 29	Gly 30	Gly 31
Catalizador	28Ni/Al	Ni/AlMg	Ni/AlLa	Ni/AlTi
Conversión global de glicerina (%)	55,57±3,74	57,01 ± 10,19	72,31	18,32
Conversión de C a líquidos (%)	27,75±1,11	27,11 ± 1,13	37,94	11,93
Selectividad (% base C)				
Acetaldehído	0,87±0,45	0,72 ± 0,08	0,81	2,78
Acetona	0,42±0,10	0,33 ± 0,07	0,52	0,41
MeOH	1,99±0,34	3,12 ± 0,25	1,77	0,58
EtOH	14,29±0,53	15,92 ± 1,71	15,18	7,71
Acetol	15,24±7,74	9,17 ± 0,74	13,08	78,32
HAc	0,47±0,13	0,51 ± 0,08	0,77	1,17
Ácido propanoico	0,24±0,21	0,14 ± 0,07	0,21	1,51
1,2 propanodiol	43,72±2,74	43,29 ± 1,20	53,17	14,82
Etilenglicol	22,77±4,01	27,82 ± 2,57	14,51	3,79

Los productos líquidos mayoritarios que se obtienen en la reacción son: EtOH, acetol, 1,2 - propanodiol y etilenglicol, todos ellos intermedios para la obtención de otros productos minoritarios. En la Figura 7.15 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos.

El craqueo catalítico de la molécula de glicerina (**ruta I** Esquema 5.1), da lugar en primera instancia a la obtención de una molécula de etilenglicol, junto con los gases que esta reacción genera (H₂ y CO), uno de los productos líquidos mayoritarios obtenidos mediante este proceso. Esta ruta se ve ampliamente favorecida al añadir magnesio al catalizador Ni/Al ya que, el magnesio y la temperatura a la cual que se calcinó el catalizador

(750 °C), favorece la formación de $MgAl_2O_4$ cuya interacción con el soporte es mayor que la espinela $NiAl_2O_4$ (Figura 3.9) lo que le confiere a este catalizador una estructura más estable y robusta para llevar a cabo este tipo de reacción a la temperatura y presión empleadas en el proceso. Por contra, el catalizador que menos beneficia este craqueo es el Ni/AlTi, la caracterización de este catalizador (Figura 3.9 y 3.13) muestra una elevada cristalinidad junto al tipo de estructura laminar que posee, en lugar de tratarse de un material altamente mesoporoso como el resto de catalizadores modificados, lo cual le otorga una menor capacidad de ruptura de enlaces C-C.

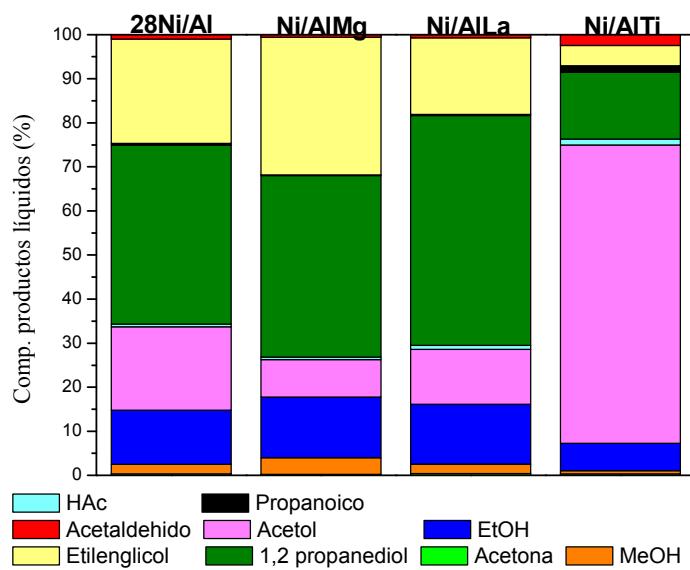


Figura 7.15 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con catalizadores Ni/Al modificados con Mg, La y Ti.

La eliminación mediante la deshidratación del primer grupo hidroxilo de la molécula de glicerina (**ruta II** Esquema 5.9) da en primer lugar la generación de acetol, molécula intermedia en la obtención del compuesto 1,2 propanodiol por hidrogenación. Este intermedio de reacción, se obtiene en gran cantidad al emplear el catalizador modificado con titanio (Ni/AlTi) obteniéndose hasta un 77% en la composición de la fracción líquida recogida, pero de lo que no es capaz este catalizador es continuar en gran medida con las reacciones sucesivas de hidrogenación para dar lugar al producto 1,2 propanodiol (**ruta 2.1** Esquema 5.11), debido probablemente a la baja capacidad que tiene de craquear catalíticamente la molécula de glicerina para obtener el hidrógeno necesario para continuar la evolución de las reacciones que tienen lugar en la fase líquida como se observa en el rendimiento a H_2 (Figura 7.12).

Otra ruta posible es que se produzca la deshidrogenación/descarboxilación de parte del acetol formado dando lugar a una pequeña fracción de acetaldehído (**ruta 2.3** Esquema 5.13), este catalizador (Ni/AlTi) muestra una elevada composición de este producto, alrededor del 3%, lo que sugiere que esta ruta está favorecida en mayor medida por la presencia de titanio. Por último, cabe destacar que este catalizador, Ni/AlTi, es el que mayor cantidad de ácido propanoico (**ruta 2.2** Esquema 5.12) genera frente al resto de catalizadores modificados, cuya composición es prácticamente despreciable. Este ácido proviene de la isomerización o transposición del grupo hidroxilo terminal del acetol a una posición más próxima al grupo carbonilo, lo que ocurre probablemente debido a la gran cantidad de acetol existente en el medio.

La ruta 2.1 (Esquema 5.11), consistente en la hidrogenación del acetol para producir 1,2 propanodiol está altamente favorecida por la adición de pequeñas cantidades de lantano al catalizador Ni/Al y muy poco beneficiado por la presencia de titanio en la estructura del catalizador. La alta selectividad a 1,2 propanodiol, utilizando como modificador el lantano, se enfrenta al hecho de que este modificador es el que menor contenido de hidrógeno (Tabla 7.7) presenta en la mezcla gaseosa, siendo posible que este catalizador contenga sitios activos que catalicen las reacciones de hidrogenación, lo que explicaría al alto contenido en 1,2 propanodiol. Además, es probable que haya un mayor nivel de dispersión del níquel sobre la estructura del catalizador por la presencia del lantano como muestran otros autores en sus estudios (Zhang y cols., 2010). Por otro lado, en el análisis de TPR (Figura 3.13) se observó que no se producía una reducción completa de la especie NiO, lo que favorece también que haya un mayor número de sitios activos capaces de catalizar las reacciones de hidrogenación.

La presencia del lantano es esencial para conseguir tan elevada composición a 1,2 propanodiol en la fase líquida, por lo que se puede concluir que esta hidrogenación se lleva a cabo debido a que es el metal del catalizador el que facilita la extracción de hidruros de la molécula de glicerina mediante la formación de un intermedio alcóxido (Esquema 5.10). Cuando las especies de hidrógeno provienen del craqueo catalítico de la molécula de glicerina, el alcóxido primero es deshidratado a acetol gracias a los sitios ácidos que le confiere el soporte del catalizador, y posteriormente se hidrogena para producir 1,2-propanodiol.

Por último, otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que según el Esquema 5.5 proviene de la eliminación de una molécula de agua seguida de una hidrogenación (**ruta 1.2**) de la molécula de etilenglicol. Los modificadores con los que se obtiene mayor composición de este producto son el magnesio y el lantano (13,8 y 13,5% respectivamente). En el caso del modificador de lantano esta elevada proporción de EtOH puede ser debida a la participación de este metal en las reacciones que llevan la transformación del etilenglicol en otros productos como el EtOH y CH₄. La cantidad de EtOH no ha sido más elevada por la cantidad de etano producido en el proceso por este metal. En el caso del modificador de magnesio cabe destacar la elevada composición hallada de etilenglicol, producto a través del cual se obtiene la molécula de EtOH, lo que sugiere que el magnesio no favorece las reacciones de transformación del etilenglicol a otros productos. Además, gran parte del EtOH formado no sufre las reacciones de deshidratación/hidrogenación para dar lugar a etano y CH₄ respectivamente, como sucede con el lantano. Por otro lado, las elevadas cantidades de CH₄ obtenidas en el proceso con este catalizador, Ni/AlMg, serán debidas en su mayor parte por las reacciones de metanación que tienen lugar en la fase gas.

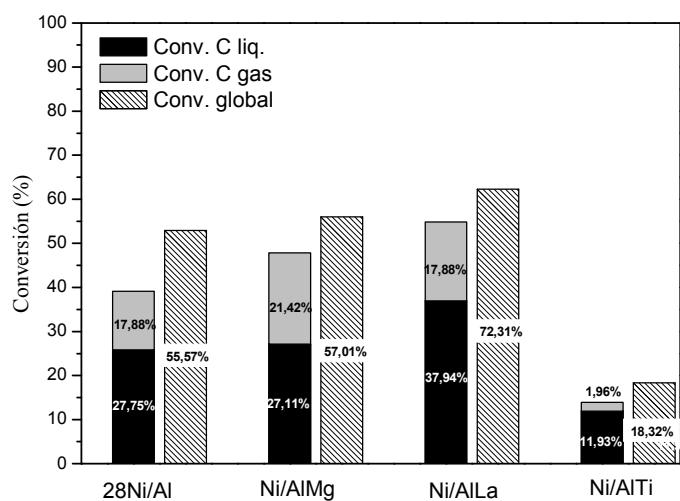


Figura 7.16 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas junto con la conversión de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/Al modificados con Mg, La y Ti.

En la Figura 7.16 se muestra la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos con el catalizador 28Ni/Al modificado con distintos metales (Mg, La y Ti). Al analizar los distintos modificadores empleados en el catalizador 28Ni/Al se observa que la mayor conversión global de la alimentación se consigue con el catalizador modificado con lantano, que es capaz de convertir casi el 38% del carbono de la

alimentación a productos líquidos, y el 18% del carbono de la alimentación a productos gaseosos. El catalizador modificado con magnesio muestra la mayor conversión de carbono a gas (21,4%), sin embargo la conversión de carbono a líquidos es similar al catalizador de referencia (28Ni/Al). El catalizador Ni/AlTi presenta los menores valores de conversión global de glicerina, también muestra la menor conversión de carbono a líquidos, pero debido a la baja conversión de carbono a gases, se trata de un catalizador altamente selectivo a productos líquidos.

7.3.2 Caracterización del catalizador después de la reacción

Con la finalidad de obtener información a partir de los catalizadores una vez finalizada la reacción, se realizó la caracterización del catalizador de referencia (28Ni/Al) así como de los catalizadores modificados con magnesio, lantano y titanio mediante adsorción de N₂ y descomposición térmica (TGA). El análisis de adsorción de N₂ (Tabla 7.9) se llevó a cabo con el objetivo de conocer la influencia de las condiciones de reacción (presión, temperatura y medio acuoso) sobre la superficie específica y el tamaño de poro del catalizador.

Tabla 7.9 *Medidas de adsorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al modificados con Mg, La y Ti antes y después de la reacción.*

Catalizador		S_{BET} (m²/g)	V_{poro} (cm³/g)	D_{poro} (nm)
28Ni/Al	Fresco	192	0,20	3,7
	Usado	120	0,19	5,9
Ni/AlMg	Fresco	145	0,17	4,7
	Usado	110	0,13	5,0
Ni/AlLa	Fresco	187	0,23	4,2
	Usado	141	0,27	7,8
Ni/AlTi	Fresco	87	0,28	11,7
	Usado	90	0,32	13,7

El catalizador 28Ni/Al tiene una superficie específica inicial de 192 m²/g y desciende a un valor de 120 m²/g una vez transcurren las 5 h de reacción, lo que indica una pérdida de aproximadamente el 38% de su superficie específica. Esto es debido probablemente a la transformación de la estructura del soporte, al formarse la fase tipo bohemita (AlOOH), pudiendo ocasionar cambios en la disposición ordenada del metal o bien por la cristalización del soporte como se atribuye en el trabajo realizado por Wen y cols., (2008). Sin embargo, este efecto es menor al emplear modificadores sobre el catalizador de referencia (28Ni/Al) ya que la pérdida de la superficie específica es del 24% y del 25% para los modificadores de magnesio y lantano respectivamente. En el caso del

titanio por el contrario, se observa un pequeño aumento, lo que indica que la influencia de las condiciones de reacción es distinta.

En la Figura 7.17 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción para los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti antes y después de la reacción.

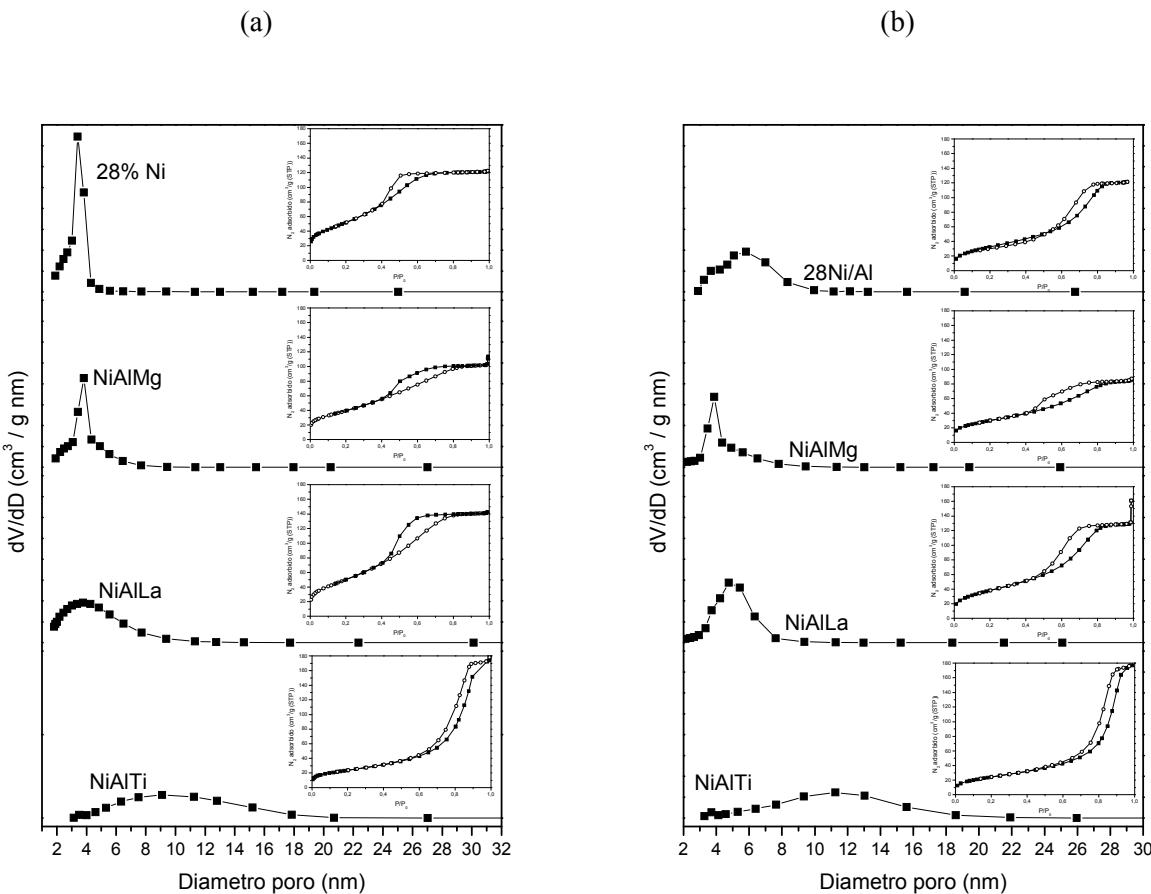


Figura 7.17 Distribución de tamaño de poro e isoterma de adsorción para los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con Mg, La y Ti a) antes b) después de la reacción.

Las distribuciones confirman que las muestras siguen siendo mesoporosas una vez finalizada la reacción. También se observa para el catalizador de referencia 28Ni/Al que ha habido una destrucción de gran parte de mesoporos a lo largo de la reacción, este hecho está asociado a su vez con el aumento en el diámetro de poro de este catalizador (2-5 nm y 2-10 nm antes y después de la reacción, respectivamente). Este incremento en el diámetro de poros es provocado probablemente por un mayor desgaste de la estructura de los poros de este catalizador por las condiciones empleadas en la reacción para que la alimentación se encuentre en el reactor en fase líquida (33 bar). Los catalizadores modificados con magnesio, lantano y titanio una vez ha transcurrido la reacción no muestran esa destrucción de los mesoporos tan acusada como en el caso del catalizador de referencia (28Ni/Al), el

tamaño de los poros son similares antes y después de la reacción, lo que indica que la adición de estos metales al catalizador le confiere estabilidad en las condiciones experimentales.

Las isotermas muestran una apariencia similar en estos catalizadores, la forma de todas estas isotermas se atribuye a una isoterma de adsorción de tipo IV, que corresponde a una adsorción en multicapas sobre materiales porosos, además no se aprecian diferencias en las isotermas ni el tipo de histéresis reflejada para cada modificador antes y después de la reacción.

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de los catalizadores Ni/Al modificados con magnesio, lantano y titanio se representan en la Figura 7.18. En la Tabla 7.10 se muestra el intervalo de temperaturas en el cual el catalizador sufre una pérdida de peso. Este análisis se llevó a cabo con el objetivo de conocer el intervalo de temperaturas en las que se producen las diferentes descomposiciones térmicas de estos catalizadores después de la reacción.

Tabla 7.10 Etapas de la descomposición termogravimétrica de los catalizadores Ni/Al modificados con Mg, La y Ti después de la reacción.

28Ni/Al		Ni/AlMg		Ni/AlLa		Ni/AlTi	
Temp. (°C)	% masa perdida	Temp. (°C)	%masa perdida	Temp. (°C)	%masa perdida	Temp. (°C)	%masa perdida
50-120	1,7	50-210	1,9	50-140	1,1	50-240	1,9
120-240	8,3	210-300	3,7	140-220	5,1	240-480	3,8
240-550	8,0	300-800	5,1	220-540	9,7	480-750	0,4
550-750	0,7			540-750	0,9		
Total	18,5%	10,7%		17,8%		7,1%	
Muestra	41,0 mg	43,2 mg		42,7 mg		40,3 mg	

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) indican que el catalizador de referencia (28Ni/Al) experimenta la mayor pérdida de masa total con un 18,5%; mientras que la menor pérdida, alrededor de un 7,1%, se obtiene con el catalizador modificado con titanio. Esta pérdida de masa del catalizador está directamente relacionada con la liberación del agua adsorbida durante la reacción y la transformación de la alúmina del soporte en bohemita (AlO(OH)), y concuerda con los resultados obtenidos en los análisis de adsorción de N₂ de los catalizadores después de la reacción donde se aprecia una notable disminución de su superficie específica. Se advierten, en general, tres-cuatro etapas de descomposición que corresponden con: I) pérdida de masa de agua fisisorbida (50-120 °C), II) pérdida de masa de agua quimisorbida (120-300 °C),

III) transformación de la bohemita en alúmina de transición o deshidroxilación de la bohemita (300-550 °C), IV) deshidratación de alúmina de transición a Al_2O_3 (550-800 °C) (Cruz y Eon, 1998; Al-Sheeha y cols., 2008; Yang y cols., 2009).

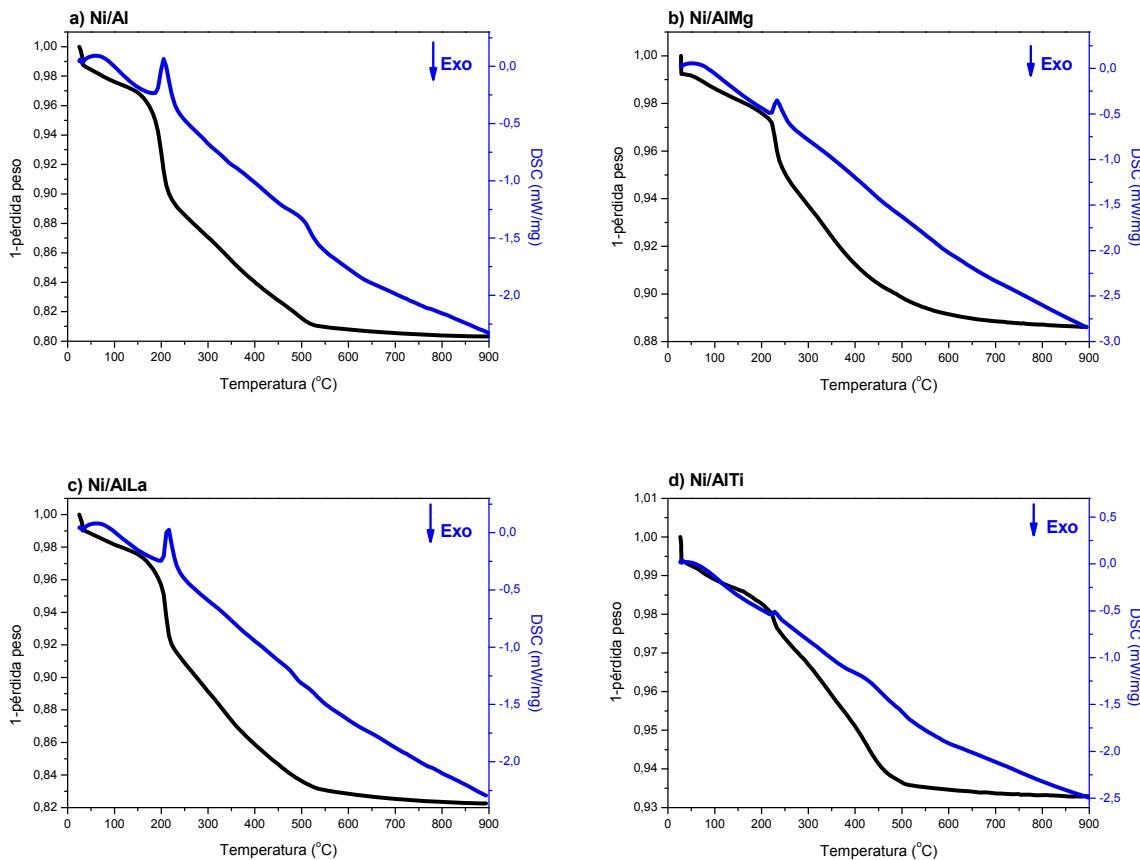


Figura 7.18 Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/Al después de la reacción modificados con Mg, La y Ti.

En el análisis calorimétrico (DSC) se observan dos picos endotérmicos. El primer pico, entre 200 y 230 °C, se asocia a la liberación del agua molecular adsorbida que corresponde con una gran pérdida de masa (8, 4, 5 y 2% aproximadamente, para los catalizadores 28Ni/Al, Ni/AlMg, Ni/AlLa y Ni/AlTi respectivamente), el catalizador de referencia (28Ni/Al) es el que muestra mayor avidez por adsorber agua a lo largo de la reacción. El segundo pico endotérmico se observa en un intervalo de temperaturas comprendido entre 430 y 500 °C que se puede vincular con la transformación de la bohemita a alúmina y corresponde con la segunda mayor pérdida de masa para estos catalizadores (8, 5, 10 y 4%, aproximadamente, para los catalizadores 28Ni/Al, Ni/AlMg, Ni/AlLa y Ni/AlTi, respectivamente). El catalizador de referencia (28Ni/Al) junto con el modificado con lantano son los que mayores porcentajes de transformación de bohemita a Al_2O_3 muestran, lo que indica en primer lugar que el catalizador de referencia es el que

adsorbe una cantidad superior de agua en su estructura, por lo que sufre en mayor proporción la transformación de parte de la alúmina, que conforma gran parte del soporte del catalizador, en la fase de bohemita; mientras que al modificar con lantano y no producirse especies como óxidos mixtos de níquel y lantano (lo cual queda corroborado en el análisis de XRD, Figura 3.9) sino que el efecto que causa esta adición es una mayor dispersión del níquel por la superficie del catalizador como se muestra en el trabajo de Zhang y cols., (2010), haciendo que no se adsorba una cantidad muy elevada de agua en su estructura. Sin embargo, el agua adsorbida es suficiente para transformar la alúmina del soporte en bohemita, al no existir otras especies que le dificulten dicha transformación, como en el caso del magnesio donde se observa la presencia tanto de la espinela de níquel como la de magnesio.

7.3.3 Resumen y selección del modificador más adecuado

En esta sección se ha analizado cómo afecta la adición de distintos modificadores (magnesio, lantano y titanio) en el catalizador 28Ni/Al durante el APR de glicerina, con la finalidad de realizar un estudio de su actividad, selectividad y la distribución obtenida tanto a productos gaseosos como a productos líquidos.

Los catalizadores Ni/AlMg, Ni/AlLa y Ni/AlTi no sufren pérdida de actividad con el tiempo, tal y como se observa en el análisis de gases. Al añadir magnesio o lantano al catalizador de referencia (28Ni/Al) se observó como el contenido del gas en CH_4 aumentó mientras que el rendimiento a CO descendió, lo que indica que estos modificadores favorecen la reacción de metanación. El catalizador modificado con lantano presenta un mayor contenido en CO_2 y menor contenido en H_2 que el catalizador de referencia 28Ni/Al.

El catalizador modificado con lantano permite alcanzar la mayor conversión total de glicerina durante el proceso (72%), a su vez es el que mayor conversión de carbono a productos líquidos produce (37%) pero la conversión de carbono a productos gaseosos es más elevada con el modificador de magnesio (21% frente al 18% con el catalizador Ni/AlLa). La elevada dispersión del níquel sobre la superficie del catalizador debido a la adición del lantano (Zhang y cols., 2010) hace posible que se lleven a cabo rápidamente las reacciones de hidrogenación, ya que existen más sitios activos disponibles, obteniéndose mayores conversiones a productos líquidos a pesar del menor rendimiento a hidrógeno. Sin embargo, las reacciones en fase gas se ven ligeramente mejoradas por la presencia del

magnesio, debido seguramente a la resistencia y a la estabilidad que le proporciona las especies de magnesio que se forman en la calcinación. Este catalizador (Ni/AlMg) es a su vez el que mayores rendimientos a H₂ produce, con este catalizador se favorece la ruta I frente a la ruta II, tampoco favorece las reacciones de conversión del etilenglicol.

El titanio pese a su menor conversión global (18%), es capaz de transformar prácticamente todo a productos líquidos, sin casi generar productos gaseosos, por lo que se puede considerar, a pesar de sus limitaciones, que es un modificador altamente selectivo a productos líquidos.

Además, se ha observado distintos comportamientos en cuanto a la selectividad a los productos líquidos obtenidos en el proceso. El modificador de titanio produce un líquido con elevado contenido en acetol (producto intermedio en la obtención del 1,2 propanodiol), de alrededor del 77%, pero posiblemente no produce la cantidad necesaria de hidrógeno para transformarlo en 1,2 propanodiol. Por otro lado, el lantano favorece en gran medida la ruta II para obtener 1,2 propanodiol formándose hasta un 52% en la composición del líquido. Por último, el catalizador Ni/AlMg es el que favorece en mayor medida el craqueo catalítico de la glicerina dando lugar a elevadas cantidades tanto de etilenglicol como de hidrógeno durante el reformado en fase acuosa.

A la hora de seleccionar el mejor modificador del soporte hay que tener en cuenta las características y la capacidad de obtener o bien productos gaseosos o bien productos líquidos según sea la finalidad principal del proceso. El catalizador Ni/AlMg es el que mayores rendimientos a hidrógeno proporciona, así como mayores conversiones de carbono a gas. Por otro lado, uno de los productos mayoritarios en la fracción líquida ha sido el 1,2 propanodiol, la obtención de este producto se encuentra favorecida al emplear como modificador el lantano, así como la mayor conversión de glicerina total obtenida. Con la finalidad de continuar con el estudio y desarrollo de estos catalizadores, adicionando pequeñas cantidades de distintos promotores de la fase activa, se eligió como modificador del soporte más adecuado el magnesio. Esta decisión se tuvo que tomar en base al análisis de gases realizado, ya que en ese momento del trabajo todavía no se había llevado a cabo el análisis riguroso de los líquidos.

7.4 Catalizador Ni/Al-Mg coprecipitado con promotor de la fase activa

En esta sección se van a presentar los resultados obtenidos utilizando el catalizador coprecipitado Ni/AlMg al cual se le añadieron pequeñas cantidades de distintos promotores de la fase activa como son cobalto, cobre, cerio, platino y estaño. La preparación y caracterización se encuentra descrita en el capítulo 3 de este trabajo, donde se pueden encontrar las principales características de estos catalizadores en la Tabla 3.1, sección 3.1.1.

7.4.1 Análisis y discusión de los resultados de APR de glicerina

Con el propósito de mejorar la actividad, selectividad y conversión total de la glicerina al catalizador seleccionado, Ni/AlMg, se le han añadido pequeñas cantidades de promotores a la fase activa como cobalto, cobre, cerio, platino y estaño. Todos los catalizadores se redujeron durante 1 h empleando un flujo de H_2 de $100\text{ cm}^3\text{ N/min}$ a la temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$, excepto para el catalizador NiPt/AlMg cuya temperatura de reducción fue de $500\text{ }^\circ\text{C}$ debido a que la preparación de este catalizador fue mediante una impregnación de Pt sobre el catalizador Ni/AlMg previamente calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Tabla 7.10 se resumen las condiciones experimentales empleadas, junto con los resultados globales obtenidos para la fase gas. Se llevaron a cabo dos réplicas para los catalizadores NiCo/AlMg y NiPt/AlMg mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

La mayor conversión de carbono a gas se obtiene al utilizar el catalizador Ni/Pt. Las conversiones de carbono a gas son muy similares entre el catalizador de referencia (Ni/AlMg) y el que contiene cobalto, mientras que el catalizador NiCu muestra un valor inferior que el catalizador de referencia. Por otro lado, los catalizadores NiCe y NiSn muestran los valores más bajos en esta conversión, indicando la pobre actividad de estos catalizadores hacia la producción de gases.

La composición de la mezcla gaseosa muestra que con todos los promotores empleados se obtiene un gas con mayor contenido en H_2 y menor contenido en CH_4 que el gas obtenido con el catalizador de referencia (Ni/AlMg). Esto indica que las reacciones de intercambio WGS y deshidrogenación se ven favorecidas frente a la reacción de metanación. Con respecto a los productos C_2 y C_3 obtenidos se observa un descenso en el contenido con todos estos catalizadores, siendo el descenso más significativo en el caso del

cobre y sobre todo con el estaño, que no detectaron. Sin embargo, la tendencia es diferente en el caso del CO donde se advierte un incremento en el contenido de este gas para una gran parte de los promotores empleados (Co, Cu, Ce), siendo muy acusado el caso del cerio, donde se obtiene una composición del 2,7%. Este resultado puede ser debido a dos motivos o bien, el cerio favorece la reacción de craqueo catalítico de la molécula de glicerina o bien, apenas se producen reacciones de metanación a partir del CO.

Tabla 7.10 Resultados de la fase gas de APR de glicerina con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5h reacción, 1g de catalizador, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 29	Gly 32	Gly 33	Gly 34	Gly 35	Gly 37
Catalizador	Ni/AlMg	NiCo	NiCu	NiCe	NiPt	NiSn
Conversión de C a gas (%)	21,42±1,29	19,54±1,53	17,21	4,07	23,49±3,32	2,72
Composiciones (%mol, libre de N ₂)						
H ₂	37,01±1,49	41,81±1,75	45,90	47,10	43,32±2,57	53,01
CO ₂	43,20±0,33	42,02±0,89	42,37	39,90	40,79±0,37	47,71
CO	0,35±0,01	0,54±0,04	0,40	2,71	0,14±0,02	0,00
CH ₄	19,50±1,15	14,91±0,77	11,04	10,80	14,89±1,87	0,38
C ₂ H ₆	0,78±0,04	0,59±0,07	0,25	0,47	0,38±0,27	0,00
C ₃ H ₈	0,17±0,01	0,14±0,02	0,04	0,11	0,09±0,07	0,00
Selectividad (%)						
H ₂	23,73±1,54	30,88±1,53	37,14	37,19	32,78±3,25	48,34
Alcanos	33,07±1,14	27,93±0,79	21,41	22,12	28,19±3,83	0,81

Las selectividades a los productos gaseosos (H₂ y alkanos) muestra como se incrementa la selectividad a hidrógeno y disminuye la selectividad a alkanos de todos estos catalizadores frente al catalizador de referencia (Ni/AlMg), lo que indica que el catalizador de referencia con distintos metales mejora, en general, la reducibilidad de las especies presentes en la estructura de los nuevos catalizadores favoreciendo el craqueo catalítico como se muestra en el TPR (Figura 3.14).

Los rendimientos a gases (Figuras 7.19 y 7.20) permanecen estables con el tiempo al añadir pequeñas cantidades de diferentes promotores a la fase activa al catalizador Ni/AlMg, sin llegar a observarse pérdida en la actividad en ninguno de ellos.

En el rendimiento a H₂ (Figura 7.19a) se observan tres grupos de catalizadores los cuales están relacionados con las reacciones simultáneas que se producen en la fracción líquida obtenida, además de las reacciones de metanación. Los catalizadores NiPt y NiCu son los que mayores rendimientos a hidrógeno presentan. Cuanto mayor es el rendimiento a

hidrógeno obtenido con un determinado catalizador, mayor cantidad de productos donde intervengan reacciones de hidrogenación, como el 1,2 propanodiol y el CH₄, se generan, lo que dependerá de la selectividad que tenga el promotor a cada uno de estos productos. El resto de los catalizadores presentan rendimientos a H₂ inferiores al catalizador de referencia (Ni/AlMg). El catalizador NiCo muestra un rendimiento ligeramente inferior al de referencia, por lo que su comportamiento en relación con las reacciones de hidrogenación será muy similar al mostrado por este catalizador (Ni/AlMg) ya comentado en la sección 7.2 de este capítulo. El último grupo, muestra muy bajos rendimientos a hidrógeno (NiCe y NiSn).

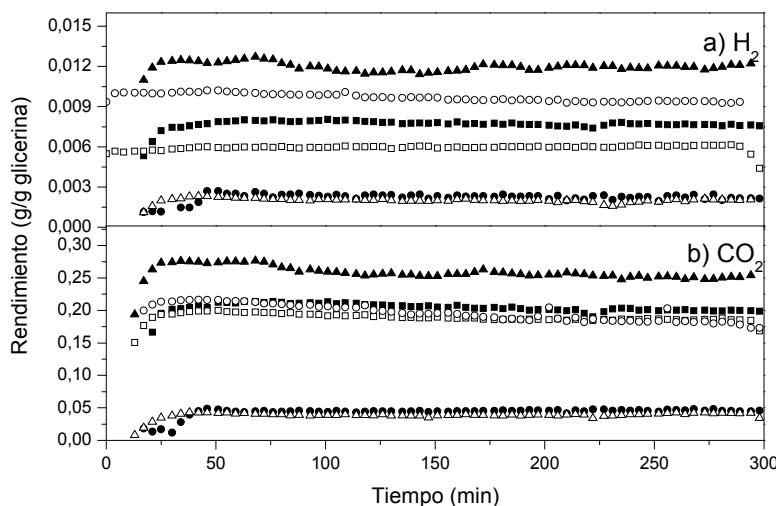


Figura 7.19 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H₂ y CO₂ en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (□) NiCo, (○) NiCu, (●) NiCe, (▲) NiPt y (Δ) NiSn.

En el rendimiento a CO₂ (Figura 7.19b) también se observan tres grupos de catalizadores. En primer lugar, el catalizador NiPt es el que mayores rendimientos muestra, lo que indica que la reacción de intercambio WGS (Ec 2.3) está altamente favorecida por el platino. Otro grupo, dentro del cual se encuentra el catalizador de referencia (Ni/AlMg) y los catalizadores NiCo y NiCu, muestran un rendimiento intermedio a CO₂. Por último, los catalizadores NiCe y NiSn presentan los rendimientos más bajos a CO₂, al igual que para el CH₄ (Figura 7.20a), indicando la baja actividad hacia los productos gaseosos.

El mayor rendimiento a CH₄ (Figura 7.20a) se obtuvo con el catalizador NiPt, también presenta un alto rendimiento el catalizador de referencia (Ni/AlMg). Los catalizadores NiCo y NiCu presentan rendimientos intermedios. Esto unido al menor rendimiento a H₂ y un rendimiento a CO₂ similar por parte del catalizador NiCo apunta a

que este catalizador produce en mayor proporción reacciones de metanación (Ec. 2.4 y 2.5), consumiendo parte del hidrógeno obtenido en el craqueo catalítico de la molécula de glicerina, en lugar de en las reacciones de hidrogenación de la fase líquida. Por otro lado el catalizador NiSn, produce un elevado rendimiento a CH_4 el cual proviene de la reacción de metanación del CO con el escaso hidrógeno presente en el medio (Ec. 5.2). Por último, cabe mencionar el elevado rendimiento a CO (Figura 7.20b) por parte del catalizador NiCe, a pesar de poseer una pequeña actividad catalítica.

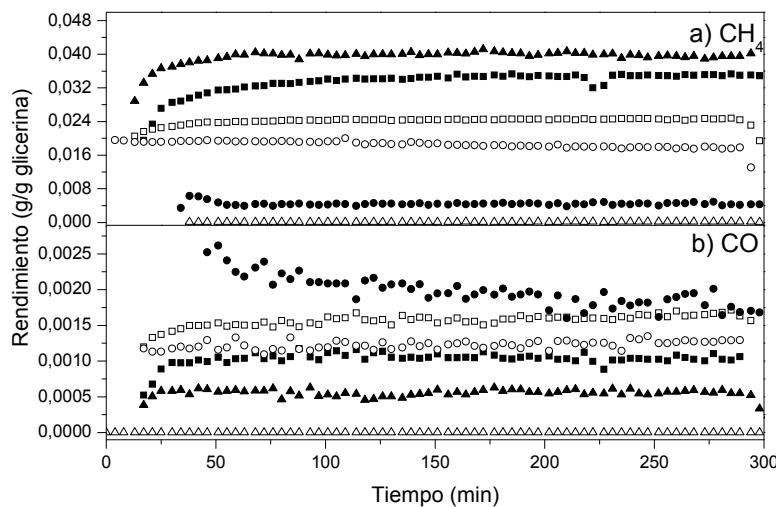


Figura 7.20 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (□) NiCo, (○) NiCu, (●) NiCe, (▲) NiPt y (△) NiSn.

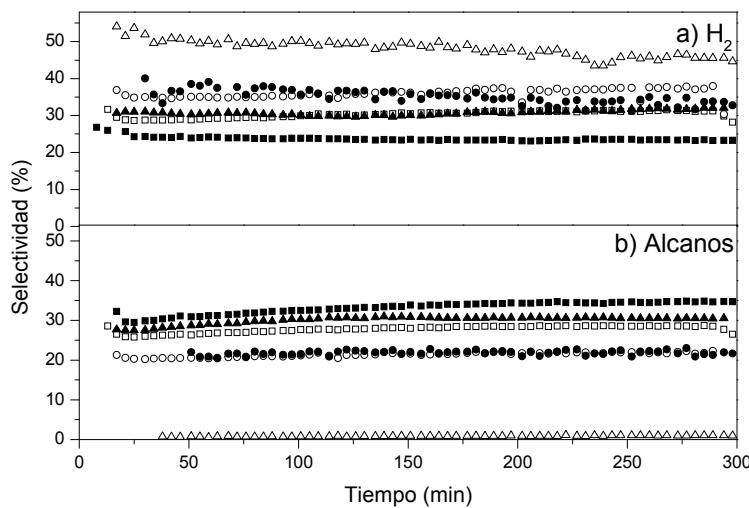


Figura 7.21 Evolución con el tiempo de la selectividad a H_2 y alcanos en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (□) NiCo, (○) NiCu, (●) NiCe, (▲) NiPt y (△) NiSn.

Los catalizadores NiCo, NiCu, NiCe, NiPt y NiSn muestran una mejora con respecto al catalizador de referencia (Ni/AlMg) en cuanto a la selectividad a hidrógeno (Figura 7.21), todos los valores obtenidos con estos catalizadores son superiores a los valores del catalizador de referencia. Por el contrario, todos los catalizadores que incorporan promotor en la fase activa presentan valores de selectividad a alkanos inferiores al valor obtenido con el catalizador de referencia, Ni/AlMg. El catalizador NiSn presenta una selectividad a alkanos muy próxima a cero.

El catalizador NiSn muestra los mayores valores de selectividad a hidrógeno, alrededor del 50%. Este catalizador presenta el máximo de reducción a una temperatura menor que el resto de catalizadores, de acuerdo con el análisis de TPR (Figura 3.14). Este hecho podría generar sitios de níquel activos responsables de la alta selectividad a hidrógeno observada. Además, no parece haber otras especies de níquel dentro de la estructura de magnesio, y al disminuir la cantidad de aluminio las interacciones del níquel con el soporte son más débiles lo que proporciona esa mayor facilidad de reducción.

Estos catalizadores presentan un comportamiento mejorado, por un lado los promotores incrementan la selectividad a hidrógeno, y por otro lado, el níquel posee la capacidad para romper los enlaces C-C y facilitar de esta forma la generación del hidrógeno molecular necesario que interviene en las reacciones de hidrogenación de los productos líquidos. Este hecho también se ha observado en el trabajo de Luo y cols. (2010) donde utilizaron catalizadores bimetálicos Ni-Co en el reformado en fase líquida de una corriente de glicerina.

En la Tabla 7.11 se presentan los resultados globales obtenidos de la fase líquida empleando el catalizador Ni/AlMg con promotores de la fase activa. La mayor conversión global de glicerina se obtiene al emplear el catalizador NiPt esta elevada conversión es debida a la actividad que posee el catalizador hacia los productos gaseosos y líquidos. Sin embargo, a pesar de que la conversión global es menor, en el caso del catalizador NiCu, éste muestra la mayor conversión a productos líquidos.

Por otro lado, las selectividades correspondientes a los productos líquidos obtenidos en la reacción sugieren la elevada participación del cobre en la reacción de hidrogenación del acetol debido a la alta selectividad a 1,2 propanodiol obtenida. En general, el cobre ha demostrado ser un buen catalizador en las reacciones de hidrogenación de alcoholes,

diversos autores lo han estudiado con esta finalidad debido a su baja actividad hidrogenolítica de los enlaces C-C y por ser un eficiente catalizador en las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de los enlaces C-O (Dasari y cols., 2005; Akiyama y cols., 2009).

Tabla 7.11 Resultados de la fase líquida del APR de glicerina con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5h reacción, 1g de catalizador, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 29	Gly 32	Gly 33	Gly 34	Gly 35	Gly 37
Catalizador	Ni/AlMg	NiCo	NiCu	NiCe	NiPt	NiSn
Conversión global de glicerina (%)	57,01±10,19	50,47±1,90	54,91	21,29	74,72±10,13	37,08
Conversión de C a líquidos (%)	27,11±1,13	27,14±3,80	31,42	11,77	27,20±0,87	17,84
Selectividad (% base C)						
Acetaldehído	0,72 ± 0,08	0,97±0,23	0,41	3,48	0,30±0,11	0,39
Acetona	0,33 ± 0,07	0,45±0,00	0,17	0,85	0,07±0,09	0,00
MeOH	3,12 ± 0,25	2,49±0,15	2,48	1,93	4,97±1,17	0,97
EtOH	15,92 ± 1,71	17,44±0,12	12,79	12,83	14,74±1,05	1,74
Acetol	9,17 ± 0,74	11,97±1,99	9,72	50,04	4,41±0,17	39,52
HAc	0,51 ± 0,08	0,47±0,03	0,40	0,82	0,48±0,10	0,80
Ácido propanoico	0,14 ± 0,07	0,15±0,04	0,17	0,33	0,12±0,03	0,21
1,2 propanodiol	43,29 ± 1,20	41,79±1,93	49,39	21,04	43,57±4,37	48,18
Etilenglicol	27,82 ± 2,57	25,29±0,54	24,58	8,74	31,47±1,79	8,30

Los productos líquidos mayoritarios que se obtienen en la reacción son: EtOH, acetol, 1,2-propanodiol y etilenglicol, todos ellos son productos intermedios para la obtención de otros productos minoritarios los cuales se obtienen en mayor o menor cantidad dependiendo del catalizador empleado. En la Figura 7.23 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción para todos estos catalizadores.

Las reacciones de craqueo catalítico que tienen lugar sobre la superficie del catalizador (**ruta I** Esquema 5.1) dan lugar a la obtención de una molécula de etilenglicol, si bien este también puede craquearse posteriormente. Este tipo de reacciones también pueden tener lugar con otros productos líquidos que se van generando como es el MeOH y el propio 1,2- propanodiol. La reacción de craqueo genera la principal fuente de H₂ y CO del proceso. Esta ruta está ampliamente favorecida al emplear el catalizador NiPt obteniéndose grandes cantidades de etilenglicol y elevadas selectividades a este producto, por estos motivos junto con los elevados rendimientos a CO₂ y CH₄ se puede concluir que, el Pt posee una elevada actividad para romper los enlaces C-C. Por otro lado, apenas se observan diferencias significativas en la composición de etilenglicol en la fase líquida al comparar el catalizador

de referencia (Ni/AlMg) con los catalizadores NiCo y NiCu (0,0737; 0,0745; 0,0781 g/g glicerina respectivamente), lo que indica que la adición de estos promotores sobre el catalizador no afecta en su actividad para romper los enlaces C-C.

Por último, los catalizadores NiCe y NiSn muestran su menor actividad en la rotura de los enlaces C-C para generar H₂ y CO. Una explicación de este comportamiento puede ser al tipo de estructura y composición del catalizador. La caracterización del catalizador NiCe (Figura 3.5 y 3.9) muestra una estructura mesoporosa que da lugar a la formación de láminas paralelas, lo que hace que la rotura de los enlaces C-C sea inferior, a esto hay que añadir la presencia de los óxidos CeO₂ y CeAlO₃ que inactivan parte de los sitios activos por el níquel, lo cual queda reflejado, en parte, con los pequeños rendimientos que se obtienen a metano, al igual que en el caso del catalizador NiSn donde el rendimiento es prácticamente nulo.

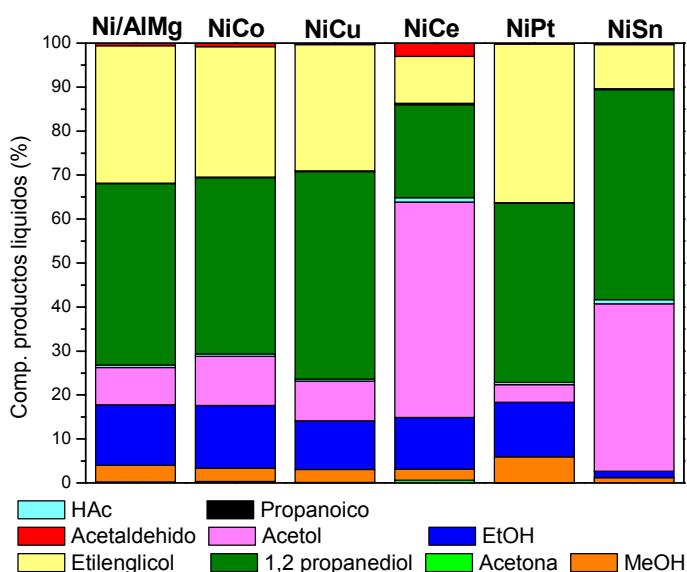


Figura 7.23 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa.

La reacción de eliminación de agua del primer grupo hidroxilo de la molécula de glicerina (**ruta II** Esquema 5.9) genera acetol, molécula intermedia en la obtención de 1,2 propanodiol mediante una hidrogenación. Se observan dos grupos de catalizadores con respecto a su comportamiento en esta ruta de reacción. El catalizador de referencia (Ni/AlMg) y los catalizadores NiCo, NiCu y NiPt presentan rendimientos considerables a hidrógeno que hidrogenan el acetol para producir 1,2 propanodiol (**ruta 2.1** Esquema 5.11), por lo que se observan cantidades pequeñas de acetol en la composición de la fase líquida (8,5; 12,5; 9 y 4% respectivamente). Por otro lado, los catalizadores NiCe y NiSn, que

convierten mayoritariamente la alimentación a productos líquidos, presentan un elevado contenido de acetol en los líquidos analizados (49 y 38% respectivamente), lo que sugiere que la cantidad de hidrógeno presente en el medio de reacción no es suficiente para hidrogenar el acetol.

Estos dos catalizadores, NiCe y NiSn, son altamente selectivos a productos líquidos, en concreto acetol y 1,2-propanodiol, por lo cual sería muy interesante continuar con su estudio y evitar el déficit de hidrógeno, añadiendo una nueva fuente de hidrógeno, para conseguir una elevada selectividad a 1,2-propanodiol (cercano al 90%). Algunos autores han planteado introducir en el medio de reacción una molécula que actúe como donor de átomos de hidrógeno (2-propanol) mientras que la glicerina actúa como aceptor formando otra especie de hidrógeno no molecular que active la reacción de hidrogenación, lo que conllevaría a otro mecanismo diferente de reacción (Gandarias y cols., 2011).

A partir del acetol también se puede obtener otros productos secundarios como puede ser acetaldehído o ácido propanoico. Con estos catalizadores, NiCe y NiSn no se aprecia un contenido significativo de ácido acético en la fracción líquida. Por el contrario, se observa un incremento en el contenido de acetaldehído (**ruta 2.3 y ruta III**, Esquema 5.13 y 5.14) al emplear el catalizador NiCe, alrededor del 3%. A través de la ruta 2.3, por medio de una deshidrogenación/descarboxilación por parte del acetol formado dando lugar a una porción del acetaldehído. Por otro lado, mediante la ruta 3 también se obtiene este producto líquido, a través de la deshidratación del grupo –OH central de la molécula de glicerina, produciéndose el intermedio de reacción 3-hidroxipropanal, el cual se recombina mediante una condensación aldólica para formar formaldehído (no detectado en el análisis por su elevada reactividad) y acetaldehído.

La **ruta 2.1** permite la producción de 1,2 propanodiol, producto químico que se produce industrialmente a partir de fuentes no renovables. La producción de 1,2 propanodiol mediante APR de glicerina podría rentabilizar el proceso global de producción de biodiésel. Esta ruta se encuentra altamente favorecida por los catalizadores NiCu y NiSn, dando lugar a elevadas selectividades (49,4 y 48,2% respectivamente). El catalizador bifuncional NiCu es especialmente adecuado para este tipo de reacciones, ya que posee sitios activos para la deshidratación de la molécula de glicerina (favorecido por el níquel) y sitios activos para la hidrogenación de la molécula de acetol (favorecido por el cobre). Sin embargo, los catalizadores basados únicamente en níquel o platino no son demasiado

eficientes para la hidrogenación del acetol, porque aunque tienen una gran actividad en la rotura de enlaces C-C para producir el hidrógeno necesario, éste es posteriormente o simultáneamente usado en las reacciones de metanación del CO y CO₂ obtenido, por lo que el platino no goza de una gran capacidad de hidrogenar enlaces C-C y tampoco es eficaz en la hidrogenación/deshidrogenación de los enlaces C-O (Gandarias y cols., 2011; Dassari y cols., 2005; Akiyama y cols., 2009). Además, merece la pena destacar que el catalizador NiSn presenta un alto contenido de 1,2-propanodiol, a pesar de ser el catalizador bifuncional con menor rendimiento a hidrógeno, lo que indica que este catalizador favorece la deshidratación de la molécula de glicerina y también es activo en catalizar las reacciones de hidrogenación del acetol.

Por último, otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que proviene de la deshidratación/hidrogenación (**ruta 1.2** Esquema 5.5) de la molécula de etilenglicol generada por la reacción de reformado de la glicerina. En general, todos estos catalizadores bifuncionales presentan una composición a EtOH muy similar excepto el catalizador NiSn, cuya selectividad es muy baja. Es un resultado esperado ya que ese catalizador presenta baja actividad hacia la rotura de enlaces C-C de la molécula de glicerina para obtener etilenglicol, a partir del cual se obtiene el EtOH. Además, el catalizador NiCe muestra una selectividad a etilenglicol muy parecida a la del catalizador NiSn, pero no obstante, da lugar a composiciones a EtOH similares a los otros catalizadores (NiCo, NiCu, NiPt), esto podría deberse a que el resto de catalizadores con mayor rendimiento a hidrógeno parte del EtOH obtenido continua reaccionando a otros productos como el metano y el etano en sucesivas y simultáneas reacciones de hidrogenación/deshidrogenación (**ruta 1.2.1** y **ruta 1.2.2** Esquema 5.7). Sin embargo, para el catalizador NiCe con bajo rendimiento a hidrógeno, el EtOH producido no evoluciona hacia este tipo de reacciones, lo cual concuerda con los rendimientos tan bajos a metano y etano obtenidos con este catalizador, pero con un elevado rendimiento a CO por la baja actividad en las reacciones de metanación.

En la Figura 7.24 se representa la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos con el catalizador Ni/AlMg y con los catalizadores NiCo, NiCu, NiCe, NiPt y NiSn. La mayor conversión global de glicerina se obtiene con el catalizador NiPt (74,7%) pero esta conversión es debida a la elevada actividad que tiene este catalizador para transformar la alimentación en productos gaseosos, alrededor del 24% (H₂, CO₂, CH₄ principalmente), ya que se trata del catalizador con los mayores rendimientos

a gases de todos los estudiados en esta sección. Por otro lado, el catalizador NiCu no muestra una conversión global tan elevada (55%), pero sin embargo, es el catalizador que posee mayor actividad para convertir la alimentación en productos líquidos (31%), dada su elevada actividad para hidrogenar los dobles enlaces C=C y C=O y disponer de esta forma la capacidad de deshidratar la molécula de glicerina y posteriormente hidrogenar el grupo cetónico. Apenas se observan diferencias en los valores de conversión de carbono a líquidos al añadir promotores como el cobalto y el platino al catalizador de referencia (Ni/AlMg) (27,1; 27,2 y 27% respectivamente). Sin embargo, las reacciones en fase gas se encuentran favorecidas por la presencia del platino en el catalizador porque, como se ha observado en las selectividades a cada uno de los productos líquidos obtenidos, favorece la ruptura del enlace C-C de la glicerina para dar lugar al etilenglicol y gases. Finalmente, aunque los catalizadores NiCe y NiSn tengan valores más pequeños de conversión global de la alimentación son capaces de generar mayoritariamente productos líquidos, por lo que se puede afirmar que son catalizadores altamente selectivos a los productos líquidos.

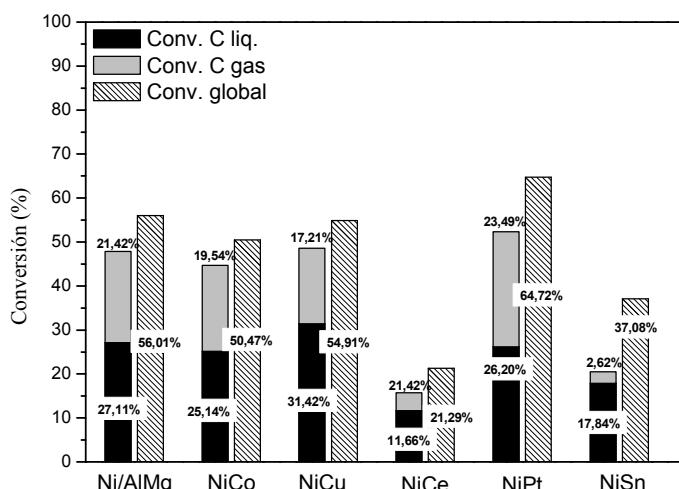


Figura 7.24 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas junto con la conversión de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa.

7.4.2 Caracterización del catalizador después de la reacción

Con la finalidad de obtener información de los catalizadores después de la reacción, se realizó su caracterización, mediante diversas técnicas como son la adsorción de N₂ y la descomposición térmica (TGA).

Los resultados del análisis de adsorción de N₂ se presentan en la Tabla 7.12. El catalizador de referencia Ni/AlMg tiene una superficie específica de 145 m²/g y desciende a un valor de 110 m²/g una vez transcurren las 5 h de reacción, lo que indica una pérdida de aproximadamente el 24% de su superficie específica. Al agregar promotores de la fase activa al catalizador Ni/AlMg se observa, que dependiendo del metal y de la cantidad incorporada, la pérdida en la superficie específica varía notablemente.

Tabla 7.12 Medidas de la adsorción de N₂ antes y después de la reacción del catalizador Ni/AlMg al que se añadió promotores a la fase activa.

Catalizador		S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
Ni/AlMg	Fresco	145	0,17	4,7
	Usado	110	0,13	5,0
NiCo/AlMg	Fresco	132	0,27	7,2
	Usado	79	0,20	8,4
NiCu/AlMg	Fresco	129	0,18	4,9
	Usado	127	0,13	4,7
NiCe/AlMg	Fresco	82	0,27	10,7
	Usado	81	0,40	17,9
NiPt/AlMg	Fresco	139	0,18	4,9
	Usado	139	0,13	5,0
NiSn/AlMg	Fresco	157	0,31	7,8
	Usado	109	0,31	9,7

El catalizador NiCo y el NiSn pierden un 40 y un 30% de superficie específica respectivamente, mayor que en el catalizador de referencia (Ni/AlMg), lo que puede ser debido a la transformación de la alúmina en una fase bohemita (AlOOH), y también al descenso de la relación molar aluminio/metales divalentes en el catalizador (M(III)/M(II): 1,34; 1,25; 1,31; 1,30; 1,33; 1,21 para los catalizadores Ni/AlMg, NiCo, NiCu, NiCe, NiPt y NiSn respectivamente). Además, en los catalizadores NiCo y NiSn al introducir relaciones X/Ni por encima de 0,1 se reduce la cantidad de aluminio en el soporte con un déficit de cationes trivalentes y con la consiguiente disminución de fases de espinela en la estructura de estos catalizadores. Por otro lado, los catalizadores NiCu, NiCe y NiPt apenas disminuyen su superficie específica, aunque como se puede observar en la descomposición termogravimétrica (Tabla 7.13) la superficie de estos materiales actúan de manera muy activa con las moléculas de agua, por lo que poseen una gran capacidad de adsorción con características hidrofílicas.

En la Figura 7.25 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción. Se observa que hay una disminución en la relación existente en la

distribución de poros para todos los catalizadores estudiados en este apartado, excepto para el catalizador NiCu, lo que implica que una parte de los mesoporos de estos materiales desaparecen en el transcurso de la reacción, esta situación se encuentra ligada al incremento observado en el diámetro de poro de alguno de estos catalizadores como es el caso para el NiCo (2-9 nm antes; 2-12,5 nm después), NiCe (2-12 nm antes; 5-17 nm después), NiSn (2-7 nm antes; 2-12 nm después). Este incremento es debido a un mayor desgaste de los poros, la alimentación se encuentra en fase líquida cuando entra en contacto con los poros de estos catalizadores, los cuales se desgastan por un efecto similar a la erosión, que provoca que parte del catalizador pase a la corriente líquida donde se hallan los productos de reacción.

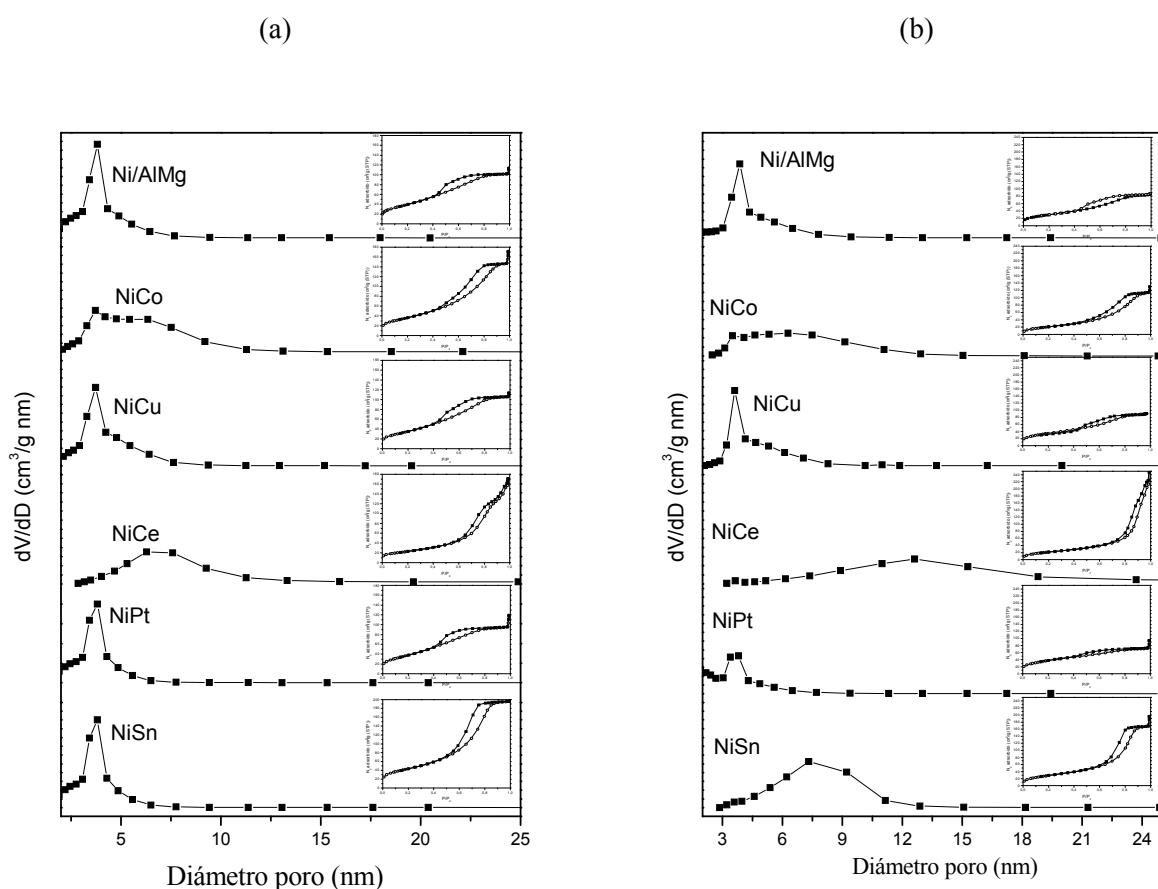


Figura 7.25 Diferencial de volumen de poro frente a diámetro de poro e isoterma de adsorción para los catalizadores Ni/AlMg coprecipitados con distintos promotores de la fase activa. a) antes b) después de tener lugar la reacción.

En el caso del NiCe este aumento en el diámetro de poro puede ser debido al hecho de que se trata de un material formado mediante láminas paralelas las cuales sufren con mayor facilidad este fenómeno de erosión que los materiales formados por multicapas. Por otro lado, los catalizadores NiCo y NiSn y el desgaste de sus poros se encuentran

relacionados con la elevada pérdida de su superficie específica por esa falta de cationes trivalentes en su estructura.

Las isotermas y el tipo de histéresis de estos materiales muestran una apariencia similar antes y después de tener lugar la reacción, la mayor diferencia encontrada es la menor cantidad de nitrógeno adsorbido en las muestras después de la reacción, lo cual está relacionado con la desaparición de parte de los mesoporos.

El análisis de los resultados de la descomposición térmica del catalizador Ni/AlMg y los catalizadores que incorporan promotores de la fase activa se representan en la Figura 7.30.

Tabla 7.13 Etapas de la descomposición termogravimétrica después de la reacción del catalizador Ni/AlMg al que se añadió promotores a la fase.

Catalizador	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (mg)	% masa perdida	Muestra
Ni/AlMg	50-210	0,799	1,9	43,2 mg
	210-300	1,572	3,7	
	300-800	2,203	5,1	
	Total	4,574	10,7	
NiCo/AlMg	50-130	0,872	2,1	41,5 mg
	130-230	3,909	9,4	
	230-550	2,947	7,1	
	550-840	0,291	0,7	
	Total	8,019	19,3	
NiCu/AlMg	50-200	1,307	3,0	43,1 mg
	200-240	1,228	2,9	
	240-840	3,729	8,4	
	Total	7,173	14,3	
NiCe/ALMg	50-130	0,731	1,52	41,5 mg
	130-230	5,237	12,72	
	230-570	2,278	5,49	
	570-840	0,452	1,09	
	Total	8,598	20,72	
NiPt/AlMg	50-190	1,997	4,7	43,8mg
	190-400	3,247	7,4	
	400-700	1,218	2,8	
	700-840	0,315	0,7	
	Total	7,777	15,5	
NiSn/AlMg	50-270	4,017	10,0	40,2 mg
	270-520	2,173	5,4	
	520-770	0,777	1,7	
	770-840	0,141	0,4	
	Total	7,987	17,5	

En la Tabla 7.13 se muestra el intervalo de temperaturas en el cual el catalizador pierde peso. Se advierten, en general, entre tres y cuatro etapas de descomposición que corresponden con: I) pérdida de agua fisisorbida (50-120 °C), II) pérdida de agua quimisorbida (120-300 °C), III) transformación de la bohemita en alúmina de transición o deshidroxilación de la bohemita (300-550 °C), IV) deshidratación de alúmina de transición a γ -Al₂O₃ (550-800 °C) (Cruz y Eon, 1998; Al-Sheeha y cols., 2008; Yang y cols., 2009).

En los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) (Tabla 7.13) el catalizador de referencia (Ni/AlMg) presenta la menor pérdida de masa total con un 10,7%; mientras que la mayor pérdida, alrededor de un 21%, corresponde al catalizador con estructura de láminas paralelas, NiCe. Estos resultados son probablemente debidos a la disminución de magnesio en la superficie del catalizador, a causa de la presencia de los promotores añadidos a la fase activa. El magnesio se ha identificado como el metal responsable de la elevada estabilidad. La pérdida de masa de estos catalizadores está relacionada principalmente con dos de las etapas propuestas en la descomposición térmica:

- **Etapa II)** Eliminación de agua quimisorbida dentro de la red cristalina del catalizador (120-300 °C).
- **Etapa III)** transformación de la bohemita en alúmina, deshidroxilación de la bohemita (300-550 °C).

Los catalizadores Ni/AlMg y NiCu muestran una mayor predisposición a que parte de la alúmina del soporte se transforme en bohemita (AlO(OH)), alrededor del 5 y 7% respectivamente; mientras que la cantidad de agua quimisorbida dentro de la red cristalina es menor (4 y 9% respectivamente). La interacción con el agua adsorbida no es tan fuerte como con el resto de los catalizadores estudiados en este apartado, poseen un carácter menos hidrofilico. Por otro lado, se observa que únicamente los catalizadores NiCo y NiCu experimentan una elevada transformación de la alúmina del soporte a la fase bohemita, el resto de catalizadores o presentan una transformación similar al catalizador de referencia (Ni/AlMg), o bien como ocurre en el caso del catalizador NiPt una transformación inferior (alrededor del 2,8%), en este caso probablemente debido al doble proceso de calcinación que se llevó a cabo con este catalizador confiriéndole una elevada estabilidad térmica.

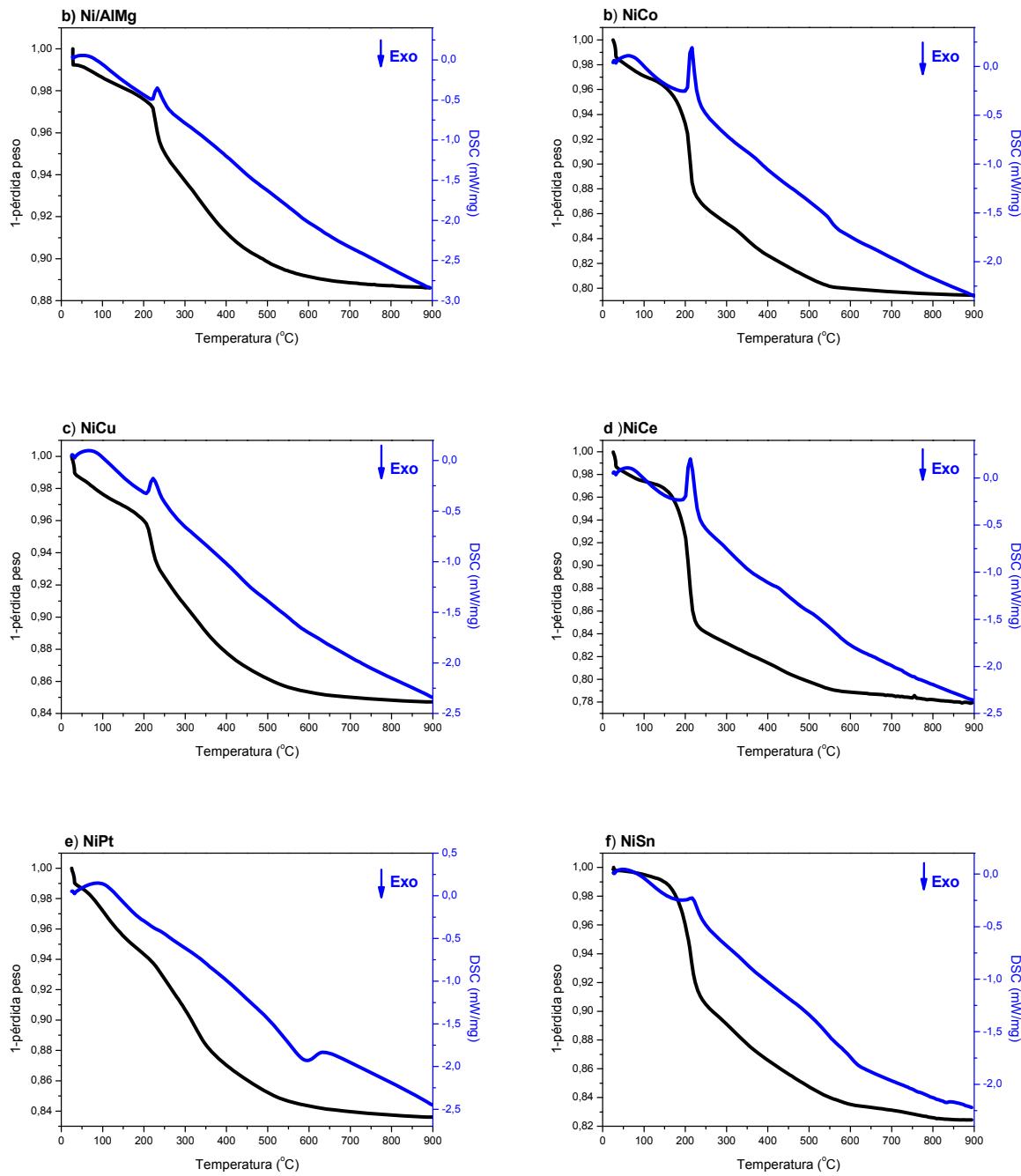


Figura 7.26 Análisis termogravimétrico después de la reacción del catalizador Ni/AlMg al que se añadió promotores de la fase activa.

En el análisis calorimétrico (DSC) (Figura 7.30) se observa un primer pico endotérmico, en todos los casos, muy claramente definido. Este primer pico, entre 150 y 230 °C, se asocia a la liberación del agua molecular adsorbida que corresponde con una gran pérdida de masa, particularmente en el caso de los catalizadores NiCo y NiCe, que demuestran una fuerte interacción con el agua que forma parte del medio de reacción y un mayor aporte energético para su liberación del entramado cristalino del material. El segundo pico se aprecia en un intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 550 °C, y se

observa con claridad únicamente en el catalizador NiPt, se asocia con la transformación de la bohemita a alúmina y corresponde con la segunda mayor pérdida de masa para estos catalizadores.

7.4.4 Resumen y selección del promotor de la fase activa

En este apartado se ha estudiado cómo afecta la adición de pequeñas cantidades de distintos promotores (cobalto, cobre, cerio, platino y estaño) en el catalizador Ni/AlMg durante el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina, con la finalidad de realizar un estudio de su actividad, selectividad y la distribución obtenida tanto a productos gaseosos como a productos líquidos.

Con respecto a la formación de gases, los catalizadores NiPt y NiCu presentan los mayores rendimientos a hidrógeno, superiores al rendimiento del catalizador de referencia (Ni/AlMg), por lo que también son los catalizadores más activos en las reacciones de hidrogenación para generar productos como 1,2 propanodiol y CH₄. El rendimiento a metano es superior empleando el catalizador NiPt; mientras que el catalizador NiCu muestra una elevada selectividad a 1,2-propanodiol, lo que sugiere que el mecanismo preferente para el catalizador NiPt es romper el enlace C-C favoreciendo las reacciones en la fase gas. Por el contrario, el catalizador NiCu es capaz de hidrogenar dobles enlaces C=C y C=O obteniéndose elevados rendimientos en las reacciones que tienen lugar en la fase líquida. Los catalizadores NiCe y NiSn son los que dan lugar a un menor rendimiento a gases.

Los productos líquidos más relevantes del proceso son acetol, 1,2-propanodiol y etilenglicol, cuyas selectividades varían dependiendo del catalizador considerado. El craqueo de la molécula de glicerina para dar lugar a etilenglicol, como producto líquido, e H₂ y CO, como productos gaseosos, se encuentra ampliamente favorecido con el catalizador NiPt. La adición de promotores como el cobalto y el cobre no afecta significativamente a esta reacción, ya que los rendimientos obtenidos no difieren con respecto al catalizador de referencia (Ni/AlMg). La obtención de acetol mediante la reacción de deshidratación de la alimentación está altamente favorecida por los catalizadores NiCe y NiSn, mostrando que son capaces de convertir la glicerina de una manera muy selectiva a productos líquidos, en especial en acetol y 1,2-propanodiol. Por último, la hidrogenación del acetol formado es muy elevada al emplear los catalizadores NiCu y NiSn, reacción clave en este proceso. El

catalizador NiSn es capaz de hidrogenar gran parte del acetol, aunque sea uno de los catalizadores con menor rendimiento a hidrógeno.

Finalmente, aunque los catalizadores NiCe y NiSn presentan los valores más pequeños de conversión global de glicerina, son capaces de producir casi en su totalidad productos líquidos, por lo que se puede afirmar que son catalizadores altamente selectivos a los productos líquidos. En concreto el catalizador NiSn presenta una alta selectividad a 1,2-propanodiol, lo que indica que los sitios activos de este catalizador favorecen la deshidratación de la molécula de glicerina y también las reacciones de hidrogenación del acetol, mientras que el catalizador NiCe no es tan selectivo en la reacción de hidrogenación del acetol y favorece las reacciones de metanación.

El catalizador NiSn es muy selectivo a productos líquidos, en concreto acetol y 1,2-propanodiol. Por ello, sería muy interesante continuar con su estudio e intentar conseguir una elevada producción de 1,2-propanodiol con una selectividad cercana al 90%, si se consiguiera hidrogenar todo el acetol que es capaz de producir. Se proponen dos vías nuevas de estudio con este fin, una de ellas sería mejorar el déficit de hidrógeno en el proceso añadiendo una molécula donora de átomos de hidrógeno (Gandarias y cols., 2011). Debido a la baja conversión global que proporciona el catalizador NiSn (37%), la otra vía que se sugiere es cambiar el modificador de magnesio, por el lantano que proporcionó una elevada conversión global.

7.5 Catalizadores impregnados

En este apartado se van a estudiar los resultados obtenidos y la actividad mostrada por los catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente comprobando cómo afecta el modo de preparación sobre el proceso, así como la influencia del soporte empleado en el APR de glicerina. Con este fin se prepararon una serie de catalizadores basados en níquel, como fase activa, variando el tipo de soporte utilizado (γ -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, TiO₂). También se empleó un catalizador de platino sobre alúmina. La preparación y caracterización se encuentra descrita en el capítulo 3 de este trabajo, donde se pueden encontrar las principales características de estos catalizadores en la Tabla 3.2, sección 3.1.2.

7.5.1 Análisis y discusión de los resultados de APR de glicerina

Los catalizadores se redujeron durante 1 h empleando un flujo de H₂ de 100 cm³ N/min a la temperatura de 650 °C. El catalizador Ni/MgO se redujo también a 750 °C durante dos horas debido a los resultados obtenidos en el análisis de TPR. Además, el catalizador Ni/TiO₂ fue probado con otras condiciones de calcinación diferentes (650 °C durante 3 h), así como el catalizador Pt/Al₂O₃ (260 °C durante 2 h), estas condiciones quedaron reflejadas en la Tabla 3.3 del capítulo 3 del presente trabajo.

En la Tabla 7.14 se muestran las condiciones experimentales empleadas, junto con los resultados globales obtenidos para la fase gas. Se llevaron a cabo dos réplicas para los catalizadores Ni/Al₂O₃, Ni/MgO (reducido a 650 °C durante 1 h) y Ni/La₂O₃ mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos. En general, la conversión de carbono a gas es muy baja con este tipo de catalizadores, no se observan diferencias significativas al cambiar el tipo de soporte. Sin embargo, al intercambiar el metal de la fase activa, níquel por platino, se observa que la conversión de carbono a gas aumenta considerablemente. La composición de la mezcla gaseosa muestra que los principales gases obtenidos son H₂ y CO₂. El hidrógeno proviene principalmente del craqueo catalítico de la glicerina y de la reacción WGS, mientras que el CO₂ se produce a través de la reacción de intercambio (WGS), indicando que esta última reacción se encuentra favorecida al emplear este tipo de catalizadores.

Tabla 7.14 Resultados de la fase gas del APR de glicerina con catalizadores impregnados. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5h reacción, 1g de catalizador, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 37	Gly 38	Gly 39	Gly 40	Gly 41
Catalizador	3Pt/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/La ₂ O ₃	Ni/TiO ₂
Conversión de C a gas (%)	14,92	2,23±1,51	3,77±0,41	2,95±0,14	0,29
Composiciones (%mol, libre de N₂)					
H ₂	73,59	52,91±5,98	55,20±1,40	48,07±3,42	70,20
CO ₂	34,12	37,57±4,95	33,75±1,47	35,23±1,97	31,12
CO	0,00	3,38±1,07	1,38±0,07	1,71±0,30	3,95
CH ₄	2,11	7,87±2,00	9,79±0,01	14,38±1,58	4,59
C ₂ H ₆	0,17	0,28±0,08	0,09±0,01	0,55±0,13	0,14
C ₃ H ₈	0,00	0,01±0,01	0,00±0,00	0,08±0,04	0,00
Selectividad (%)					
H ₂	74,58	48,70±5,75	52,75±2,98	39,29±5,45	74,01
Alcanos	7,77	15,54±2,73	21,97±0,75	29,77±1,75	12,40

Los valores de los rendimientos a gases (Figuras 7.27 y 7.28) son muy bajos al emplear este tipo de catalizadores, si bien el catalizador cuya fase activa es platino presenta valores notablemente más elevados que el resto, alcanzando cifras similares a las de algunos de los catalizadores coprecipitados, como por ejemplo el NiPt (0,015 y 0,011 g H₂/g glicerina; Pt/Al₂O₃ y NiPt, respectivamente). La principal diferencia entre estos dos catalizadores radica en los rendimientos a los gases carbonosos obtenidos, el catalizador impregnado da lugar a rendimientos muy inferiores a los logrados por el catalizador NiPt, que puede ser debido a la acción de los metales níquel y magnesio y la presencia de nuevas y más estables fases cristalinas en su estructura (0,178 y 0,227 g CO₂/g glicerina; 0,004 y 0,027 g CH₄/g glicerina para los catalizadores Pt/Al₂O₃ y NiPt respectivamente).

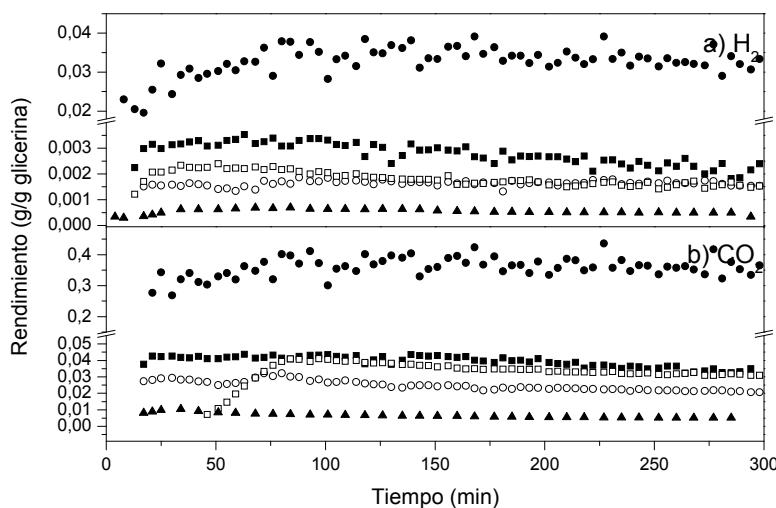


Figura 7.27 Evolución con el tiempo de los rendimientos a H₂ y CO₂ en el reformado en fase acuosa con los catalizadores impregnados. (○) Ni/Al₂O₃, (●) Pt/Al₂O₃, (■) Ni/MgO, (□) Ni/La₂O₃ y (▲) Ni/TiO₂.

Entre los distintos tipos de soporte empleados en este trabajo, manteniendo fija la carga metálica de la fase activa (10% en peso de Ni), se observa que el MgO es el que proporciona un rendimiento ligeramente mayor a hidrógeno que el resto de soportes, mientras que los soportes de MgO y La₂O₃ generan un rendimiento similar de CO₂, CH₄ y CO. El comportamiento de los metales del soporte de estos catalizadores muestran tendencias similares a las observadas con los catalizadores Ni/Al coprecipitados modificados con magnesio, lantano y titanio. Si se toma como referencia el soporte Al₂O₃, muy común en este tipo de catalizadores, se aprecia que al cambiarlo por los óxidos de magnesio y lantano el rendimiento a CO₂ y CH₄ se incrementó en tanto que el rendimiento a CO descendió. Este resultado puede indicar que estos soportes favorecen la reacción de intercambio WGS (Ec.2.3) y la metanación del CO (Ec.2.4).

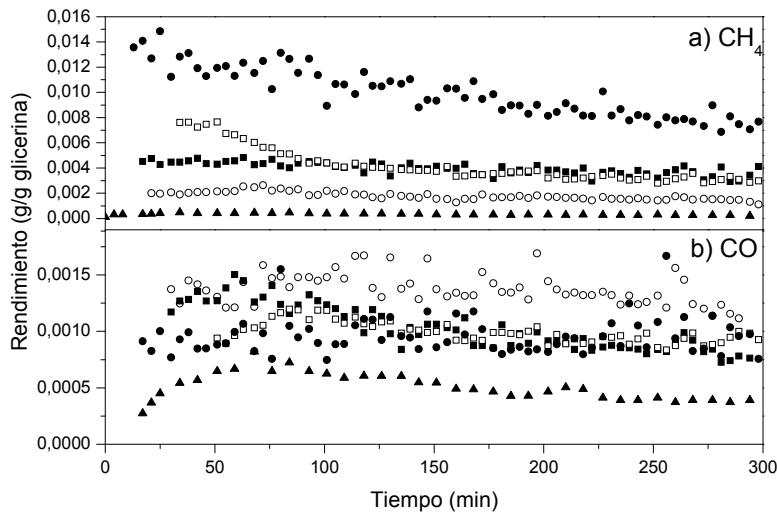


Figura 7.28 Evolución con el tiempo de los rendimientos a CH_4 y CO en el reformado en fase acuosa con los catalizadores impregnados. (○) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (●) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (■) Ni/MgO , (□) $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ y (▲) Ni/TiO_2 .

La selectividad a hidrógeno y a alkanos (Figura 7.29) muestra que el soporte más selectivo a hidrógeno y menos selectivo a alkanos es el TiO_2 , alrededor del 74 y 12% respectivamente. El soporte que menor selectividad a hidrógeno muestra es el La_2O_3 este hecho puede encontrarse relacionado con las hidrogenaciones que se producen simultáneamente en el medio acuoso del proceso, encontrándose más favorecidas que con el soporte Al_2O_3 , lo que apunta a que el níquel, fase activa de estos catalizadores, se dispersaría mejor sobre el soporte La_2O_3 que sobre Al_2O_3 .

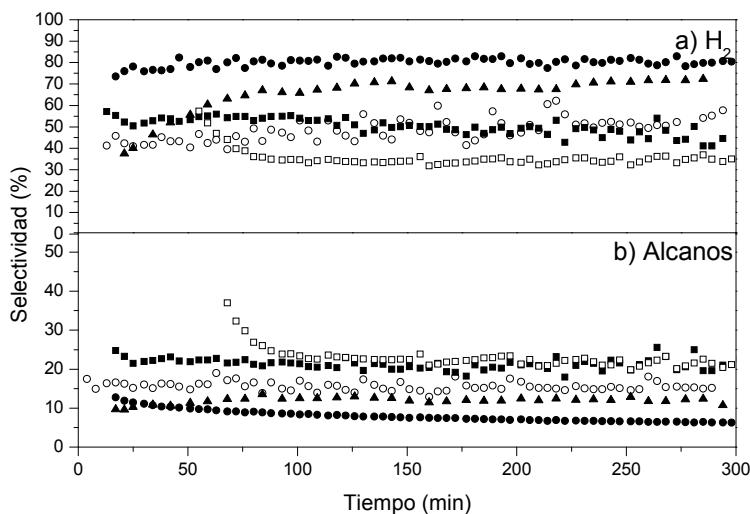


Figura 7.29 Evolución con el tiempo de la selectividad a H_2 y alkanos en el reformado en fase acuosa con los catalizadores impregnados. (○) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (●) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (■) Ni/MgO , (□) $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ y (▲) Ni/TiO_2 .

Wen y cols., (2008) estudiaron la actividad y la estabilidad de varios catalizadores metálicos (4,4% Pt, 17,4% Ni, 15,4% Co y 7% Cu), además de la influencia de la naturaleza y tipo de soporte dependiendo de sus características ácido-base (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , HUSY, carbón activo, SAPO-11), en la producción de hidrógeno en el reformado en fase acuosa de la glicerina (10% en peso). El estudio de los diferentes metales lo realizaron empleando como soporte Al_2O_3 , los valores encontrados en este trabajo guardan cierta similitud por los mostrados por Wen y sus colaboradores. Las conversiones de carbono a gas conseguidas por Wen son 19 y 17% para los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente; mientras que en el presente trabajo los valores son de 15 y 2% para los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente. Las diferencias encontradas entre ambos trabajos pueden ser debidas a las distintas condiciones experimentales y a las cargas metálicas empleadas.

En el reformado en fase acuosa de distintos hidrocarburos se ha estudiado ampliamente los catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación, utilizando mayoritariamente como metal activo platino o níquel y como soporte generalmente Al_2O_3 . El trabajo llevado a cabo por Menezes y cols., (2011) empleando diferentes soportes (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CeO_2) con una carga metálica de 1,5% de platino estudia cómo afecta la acidez del soporte sobre el proceso. Los resultados que obtuvieron desvelan como al aumentar la basicidad del catalizador ($1,2\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $1,5\text{Pt}/\text{MgO}$) disminuye la conversión global de glicerina, 23 y 20% respectivamente; mientras que en el presente trabajo se observa lo contrario, (11 y 19%; $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Ni/MgO , respectivamente), pero hay que tener en cuenta que los metales que actúan como fase activa son muy diferentes.

Sin embargo, algunos resultados de Menezes y cols., (2011) muestran tendencias comunes con este trabajo. Así, al aumentar la basicidad del soporte el contenido en hidrógeno en el gas aumenta mientras que los contenidos de CO_2 , CO y CH_4 disminuyen. Iriondo y cols., (2008) estudiaron el APR de glicerina utilizando catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo soporte se modificó con Mg, Zr, Ce y La. Estos investigadores encontraron que el catalizador modificado con lantano presentaba mayores conversiones globales de glicerina con respecto al catalizador sin modificar (25% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 37% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$). Una conclusión similar se obtiene en este trabajo, si bien los valores son inferiores al tratarse de soportes diferentes (11% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 15% $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$).

En la Tabla 7.15 se presentan los resultados globales obtenidos para la fase líquida, así como las condiciones experimentales empleadas. Para los catalizadores de níquel como fase activa la mayor conversión global de glicerina se obtiene con el soporte MgO debido en gran parte a la conversión de glicerina en productos líquidos, ya que la conversión a productos gaseosos con este tipo de catalizadores es, en general, muy pequeña.

Tabla 7.15 Resultados de la fase líquida de APR de glicerina con los catalizadores impregnados. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, 5h reacción, 1g de catalizador, glicerina 5% en peso y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 37	Gly 38	Gly 39	Gly 40	Gly 41
Catalizador	3Pt/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/La ₂ O ₃	Ni/TiO ₂
Conversión global de glicerina (%)	45,87	10,57±8,92	19,08±9,19	15,21±8,47	2,75
Conversión de C a líquidos (%)	17,84	7,14±3,73	7,07±0,03	9,33±0,82	7,07
Selectividad (% base C)					
Acetaldehído	3,02	3,85±1,80	4,40±0,53	1,95±0,28	2,02
Acetona	0,91	0,79±0,07	2,27±2,57	0,54±0,30	0,47
MeOH	7,11	1,35±0,04	2,34±0,37	1,70±0,01	0,57
EtOH	19,74	10,27±3,78	20,01±3,77	13,34±1,49	2,71
Acetol	15,32	70,89±13,83	37,80±3,20	38,72±3,32	82,35
HAc	3,59	1,32±0,21	2,88±2,00	0,81±0,23	0,89
Ácido propanoico	7,98	2,29±0,01	0,80±0,37	0,72±0,04	1,27
1,2 propanodiol	33,82	12,70±11,53	21,25±2,14	33,53±4,95	5,45
Etilenglicol	10,70	7,75±0,22	9,25±0,27	8,89±0,72	1,29

Por otro lado, el catalizador impregnado cuya fase activa es el platino, da lugar a una conversión global muy elevada en comparación con el resto de catalizadores impregnados, alrededor del 46%, aunque inferior al valor obtenido por el catalizador preparado mediante coprecipitación NiPt, que presentó una conversión global cercana al 75%. Las selectividades correspondientes a los productos líquidos obtenidos en la reacción dan una percepción de la actuación del soporte utilizado en el catalizador sobre estas reacciones que se producen simultáneamente a la obtención de la corriente gaseosa, observándose si se favorece el craqueo catalítico de la glicerina o si se favorece las reacciones de hidrogenación.

Los productos líquidos mayoritarios que se obtienen en la reacción son: EtOH, acetol, 1,2-propanodiol y etilenglicol, todos ellos evolucionan en la obtención de otros productos minoritarios como son ácido acético, ácido propanoico y acetaldehído, estos últimos productos se obtienen en mayor proporción que con los catalizadores coprecipitados. En la Figura 7.30 se muestra la composición de la fase líquida. El craqueo catalítico de la molécula de glicerina (**ruta I** Esquema 5.1), genera una molécula de

etilenglicol, junto con los gases que esta reacción genera (H_2 y CO). Esta reacción también puede tener lugar con otros productos líquidos que se van produciéndose a medida que avanza la reacción como es el 1,2-propanodiol y el $MeOH$. Al comparar los distintos soportes estudiados se observa que esta ruta está más favorecida al emplear MgO , esto puede ser debido a la formación de la fase del tipo $NiO-MgO$, dentro del soporte, confiriéndole al catalizador mayor estabilidad al incorporarse el NiO dentro de la red cristalina del soporte, lo cual queda corroborado por el análisis XRD realizado a este catalizador (Figura 3.11). Esta red cristalina ayuda a que se rompan los enlaces C-C de la molécula de glicerina, de esta manera se obtiene la principal fuente de H_2 y CO del proceso. Por el contrario, el soporte que menos favorece la rotura de los enlaces C-C es el TiO_2 . La caracterización de este catalizador por XRD (Figura 3.11) mostró una elevada cristalinidad además de una posible sinterización de la fase activa en la forma $NiTiO_3$, lo que explicaría su baja actividad. La comparación de los catalizadores Ni/Al_2O_3 y Pt/Al_2O_3 muestra que el Pt favorece la **ruta I**, ya que el rendimiento a hidrógeno generado con este catalizador es mayor y también presenta mayor selectividad a etilenglicol.

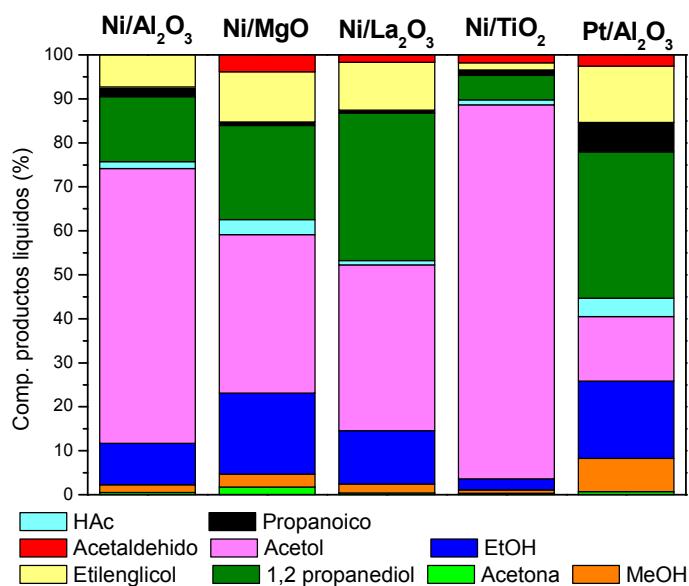


Figura 7.30 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con los catalizadores preparados mediante impregnación.

La deshidratación de uno de los grupos $-OH$ terminales de la molécula de glicerina (**ruta II** Esquema 5.9) genera en primer lugar acetol, molécula intermedia en la obtención del compuesto 1,2-propanodiol por hidrogenación. Este producto intermedio de reacción se obtiene en gran cantidad al utilizar como soporte el TiO_2 , al igual que en la reacción llevada a cabo con el catalizador coprecipitado $Ni/AlTi$, obteniéndose hasta un 85% en la composición de la fracción líquida recogida, incluso superior a la composición obtenida con

el catalizador Ni/AlTi, pero al igual que el catalizador coprecipitado, no es capaz de hidrogenar el acetol formado para dar lugar 1,2-propanodiol (**ruta 2.1**). En términos generales se puede considerar que este tipo de catalizadores debido a sus bajos rendimientos a hidrógeno no son capaces de llevar a cabo la hidrogenación del acetol, obteniéndose composiciones muy elevadas de este producto. Otra opción para este producto es que se produzca una deshidrogenación seguida de una descarboxilación de parte del acetol formado para dar lugar a una de las vías de formación del acetaldehído (**ruta 2.3**), el soporte que muestra una mayor composición de este producto, alrededor del 4%, es el MgO. Este producto también puede obtenerse a partir de la deshidratación del grupo –OH central de la molécula de glicerina. Por último, cabe destacar que el catalizador Pt/Al₂O₃ es el que mayor cantidad de ácido propanoico, alrededor del 7%, (**ruta 2.2**) genera frente al resto de catalizadores impregnados cuya composición es prácticamente despreciable, este ácido proviene de la isomerización o transposición del grupo hidroxilo terminal del acetol a una posición más próxima al grupo carbonilo.

El acetol se hidrogena para obtener 1,2-propanodiol (**ruta 2.1**). Esta ruta está muy favorecida por el soporte La₂O₃, al igual que para el catalizador coprecipitado Ni/AlLa, que favorece la dispersión de la fase activa por toda la superficie del catalizador obteniéndose una composición de aproximadamente el 34%. Por otro lado, esta ruta se encuentra muy poco favorecida por el soporte TiO₂, que solo forma un 7% de 1,2 propanodiol en la composición de la fracción líquida recogida. Al comparar las dos fases activas sobre γ-Al₂O₃, níquel y platino, se puede observar la elevada actividad del platino en este proceso frente al níquel, ya que es capaz de romper enlaces C-C, mediante el craqueo catalítico, para generar H₂, el cual posteriormente se emplea para la hidrogenación del acetol, de manera más eficaz que el níquel quedando claramente mostrado en los valores de conversión global de glicerina obtenidos, 47 y 11% en el Pt y el Ni, respectivamente. Se debe mencionar que la composición de 1,2 propanodiol en la fase líquida es similar para los catalizadores Pt/Al₂O₃ impregnado y NiPt/AlMg coprecipitado con valores del 33 y 41% respectivamente.

Por último, otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que según el Esquema 5.1 proviene de la eliminación de una molécula de agua seguida de una hidrogenación (**ruta 1.2**) de la molécula de etilenglicol. Los soportes con los que se obtiene mayor composición de este producto son el MgO y La₂O₃, alrededor del 18 y del 12%, respectivamente. El EtOH puede dar lugar a otros productos gaseosos como son el metano y

el etano (**ruta 1.2.1 y 1.2.2**), con este tipo de catalizadores el etano es un gas que apenas se obtiene en el proceso, por lo que el responsable de la cantidad de EtOH, que quede en la corriente líquida puede ser debido a la capacidad de estos soportes de generar mayor o menor cantidad de metano en la corriente gaseosa. El soporte La_2O_3 es el que mayores rendimientos iniciales a metano produce, lo que puede indicar que además de las metanaciones que se originan a partir del CO y CO_2 una parte se produce mediante la reacción de craqueo de la molécula de EtOH con la consecuente disminución en el rendimiento a este producto líquido.

Iriondo y cols., (2008) analizaron los compuestos formados en los líquidos obtenidos tras la reacción de APR de glicerina, empleando un catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Se comprobó, al igual que en este trabajo, que los compuestos mayoritarios son 1,2-propanodiol, etilenglicol, acetol y etanol. Sin embargo, las composiciones obtenidas por estos autores (57, 34, 7 y 3% respectivamente) no son muy semejantes a las de este trabajo, lo cual puede ser debido a las condiciones de operación empleadas (225 °C y 30bar) y a la composición del catalizador (17% NiO) lo que favorece en mayor medida la producción de etilenglicol (rotura del enlace C-C) y la hidrogenación tan elevada del acetol.

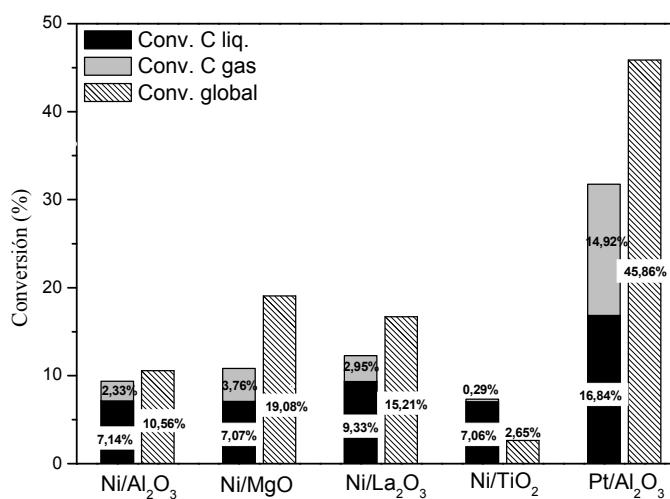


Figura 7.31 Conversión global de la glicerina y la conversión de C a gas junto con la conversión de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa con los catalizadores impregnados.

En la Figura 7.31 se muestra la conversión global de la glicerina, la conversión de carbono a gas y a líquidos obtenidos con los catalizadores preparados por impregnación. Al analizar los distintos soportes se observa que la mayor conversión global de glicerina lo proporciona el soporte de MgO, obteniéndose un valor próximo al 19%. Apenas se

observan diferencias en los valores de conversión de carbono a líquidos al variar los soportes entre Al_2O_3 , MgO y TiO_2 siendo aproximadamente la conversión del 7%, si bien cabe destacar que el valor obtenido con el soporte TiO_2 puede ser debido a un error instrumental o a que la muestra no se encontrara dentro de los límites de detección del cromatógrafo de gases, ya que la conversión global es muy inferior a la conversión del carbono a productos líquidos.

A raíz de los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores Ni/MgO y Ni/TiO_2 por TPR (Figura 3.15) se revisaron las condiciones empleadas tanto en la temperatura de calcinación como de reducción con la finalidad de observar mejoras en la actividad de este tipo de catalizadores, estas condiciones quedaron reflejadas en la Tabla 3.2 del capítulo 3 del presente trabajo. En la Figura 7.32 se representa la composición de los líquidos para las distintas condiciones empleadas en los catalizadores Ni/MgO y Ni/TiO_2 . El aumento en temperatura y tiempo de reducción del catalizador Ni/MgO ejerce una mayor influencia en la distribución de productos tanto líquidos como gaseosos pero no se observan grandes diferencias en cuanto a las conversiones obtenidas. De este modo, se observa que las conversiones globales apenas fluctúan (18,7 y 19,1% condiciones a y b) del catalizador Ni/MgO , así como tampoco se observan importantes cambios en las conversiones de carbono a gas y líquidos (2,7 y 3,8% en los gases y 5,3 y 7,1% en los líquidos para las condiciones a y b) del catalizador Ni/MgO . Sin embargo, si se observan diferencias en las composiciones obtenidas a algunos productos líquidos. Al aumentar la temperatura de reducción disminuye la cantidad de 1,2-propanodiol a la vez que se incrementa la proporción de acetol obtenido, siendo que el rendimiento a hidrógeno no varía entre unas condiciones y otras.

Mayores diferencias se encuentran al variar la temperatura de calcinación del catalizador Ni/TiO_2 . En el análisis XRD (Figura 3.11) se observó la aparición de la fase rutilo, mucho menos activa que la anatasia. Al disminuir la temperatura de calcinación se ha observado un incremento significativo en la conversión global (8,1 y 2,7% condiciones c y d) del catalizador Ni/TiO_2 , y un pequeño incremento en las conversiones de carbono a gas y líquidos (0,9 y 0,3% en los gases y 7,5 y 7,1% en los líquidos para las condiciones c y d) del catalizador Ni/TiO_2 . Además, disminuyendo la temperatura de calcinación se mejora ligeramente la cantidad de 1,2-propanodiol obtenida en el proceso, debido al mayor contenido de hidrógeno en el medio de reacción.

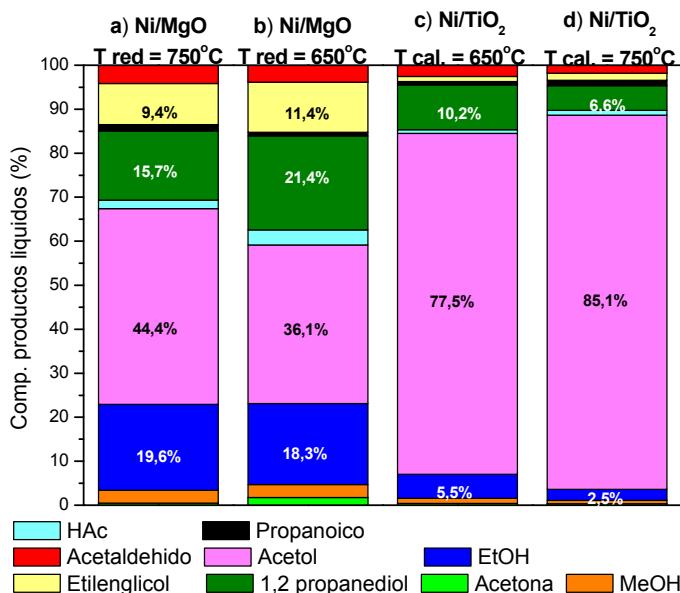


Figura 7.32 Composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con los catalizadores preparados mediante impregnación cambiando condiciones de reducción y calcinación.

7.5.2 Caracterización del catalizador después de la reacción

Los catalizadores preparados mediante impregnación se han caracterizado después de la reacción mediante diversas técnicas como adsorción de N₂ y descomposición térmica (TGA).

Los resultados de adsorción de N₂ se presentan en la Tabla 7.17. El catalizador Ni/Al₂O₃ tiene una superficie específica de 120 m²/g y desciende a un valor de 58 m²/g una vez transcurren las 5 h de reacción, lo que indica que el catalizador pierde el 52% de su superficie específica, una pérdida similar se observa para el catalizador Ni/La₂O₃, un 57%, mientras que el catalizador Pt/Al₂O₃ parece más resistente a las condiciones de reacción, ya que la pérdida de superficie específica en su caso es del 45%.

Wen y cols., (2008) también realizaron medidas de adsorción de N₂ al finalizar el proceso en catalizadores con distintos metales usando como soporte Al₂O₃, obteniendo mayores pérdidas de superficie que las mostradas en este trabajo (17Ni/Al₂O₃ 87% de pérdida; 4Pt/Al₂O₃ 79% pérdida de superficie catalítica).

Como en casos anteriores, estas pérdidas en la superficie de los catalizadores pueden ser debidas a las nuevas fases formadas en los distintos soportes por la acción de las condiciones del proceso, principalmente trabajar en fase líquida. En el soporte Al₂O₃ se

produce la transformación a la fase AlOOH (Figura 7.13), produciéndose cambios en la disposición ordenada del metal y disminuyendo la porosidad del material.

Tabla 7.17 *Medidas de la adsorción de N₂ antes y después de la reacción de los catalizadores preparados por impregnación.*

Catalizador		S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
Ni/Al ₂ O ₃	Fresco	120	0,34	10
	Usado	58	0,18	11
Ni/MgO	Fresco	5	0,03	27
	Usado	22	0,11	19
Ni/La ₂ O ₃	Fresco	9	0,07	23
	Usado	4	0,05	27
Ni/TiO ₂	Fresco	8	0,05	27
	Usado	12	0,08	29
Pt/Al ₂ O ₃	Fresco	152	0,42	11
	Usado	83	0,25	11

En el catalizador Ni/MgO no se obtuvieron resultados fiables de su superficie específica antes de ser utilizado en el proceso, pero tomando los resultados consultados en bibliografía, 48 m²/g (Wang y cols., (2009)), la pérdida producida por la reacción es de un 54% similar a la obtenida por el soporte de alúmina, lo que sugiere que también se produce una transformación de fase del soporte una vez finalizado el proceso. Esta transformación se puede atribuir tanto a una fuerte absorción del CO₂ disuelto sobre la superficie del catalizador durante la reacción, formándose una nueva fase de MgCO₃ debido a la elevada basicidad del soporte, como por la adsorción del agua presente en el medio de reacción dando lugar a la fase Mg(OH)₂, detectadas ambas en el trabajo realizado por Wen y cols., (2008).

Además, el catalizador Ni/La₂O₃ también se ve afectado por una pérdida de superficie que sugiere una modificación de fases tras el proceso. Esto puede estar relacionado con al método de preparación del soporte, en el análisis XRD (Figura 3.11) queda reflejada la presencia de la fase La(OH)₃, la cual posee una porosidad muy pequeña y a través de una calcinación se transformaba en dos etapas en La₂O₃ (La(OH)₃ → LaOOH → La₂O₃), por lo que al rehidratarse con el agua presente en el medio de reacción se pueden llegar a formar estas nuevas fases cristalinas, La(OH)₃ y LaOOH, disminuyendo considerablemente la porosidad del material. En el caso del soporte TiO₂, por el contrario se observa un pequeño aumento, lo que indica que no se ve afectado por las condiciones de reacción, al igual que se observó para el catalizador Ni/AlTi.

En la Figura 7.33 se muestran las correspondientes distribuciones de poros y sus isotermas de adsorción para los catalizadores preparados mediante impregnación antes y después de la reacción. No todas las muestras son mesoporosas, ya que el catalizador Ni/TiO₂ supera los 50 nm de diámetro promedio de poro, también cabe mencionar que el análisis realizado al catalizador Ni/MgO calcinado es probable que no se obtuvieran resultados fiables.

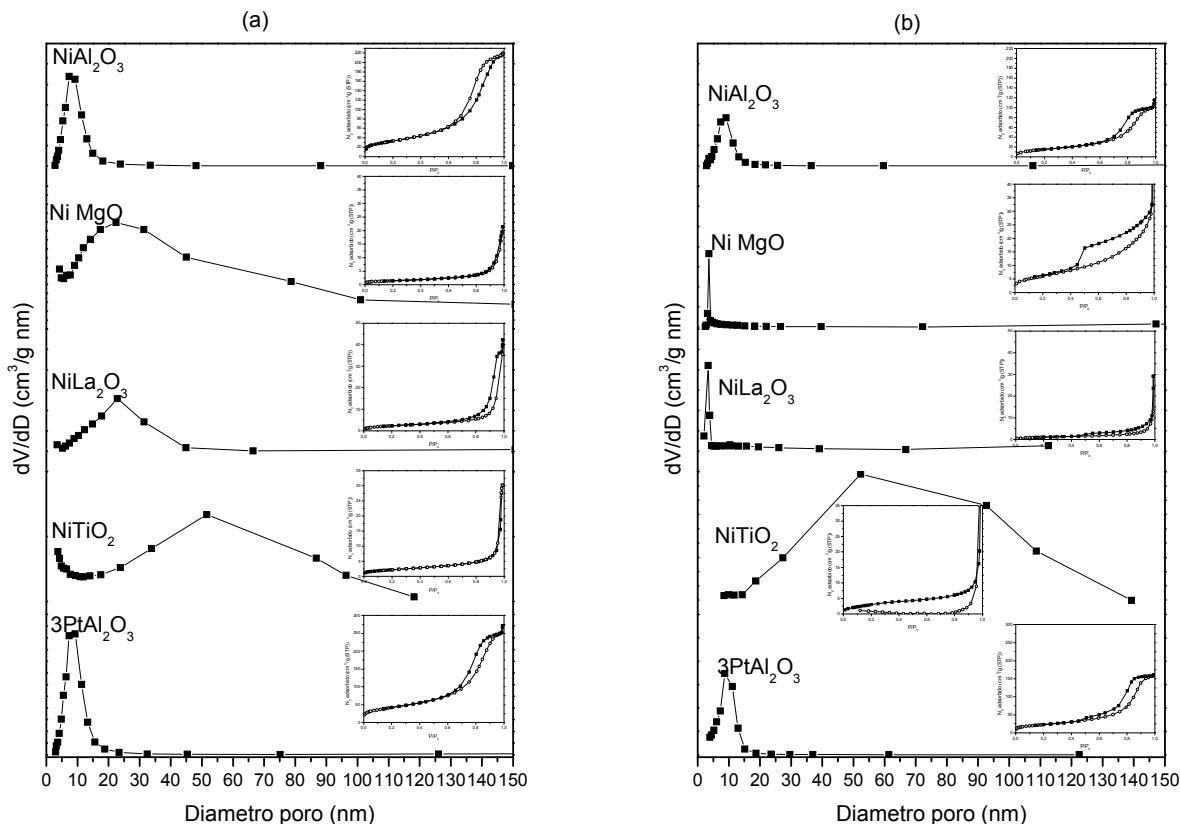


Figura 7.33 Diferencial de volumen de poro frente a diámetro de poro e isotermas de adsorción para los catalizadores preparados por impregnación. a) antes b) después de tener lugar la reacción.

Se observa una gran disminución en la relación de la distribución en los catalizadores soportados con alúmina, indicando que ha habido una gran parte de los mesoporos de la estructura que han sido destruidos en la reacción, no obstante el diámetro de poro no ha aumentado lo que sugiere que este soporte confiere al catalizador mayor dureza y resistencia al desgaste de sus poros. Los soportes MgO, La₂O₃ y TiO₂ una vez ha transcurrido la reacción no presentan una desaparición de los mesoporos de su estructura tan acusado como en el caso de los catalizadores soportados con alúmina. La diferencia entre los diámetros de poros de los catalizadores Ni/MgO y Ni/La₂O₃ calcinados y después de la reacción indica que tal vez los análisis realizados a estos catalizadores calcinados mediante esta técnica no sean fiables.

Las isotermas y el tipo de histéresis de estos materiales muestran una apariencia similar antes y después de tener lugar la reacción, la mayor diferencia encontrada es la menor cantidad de nitrógeno adsorbido en las muestras una vez finalizado el proceso, lo cual está relacionado con la desaparición de parte de los mesoporos.

El análisis de la descomposición térmica de los catalizadores preparados mediante impregnación se representa en la Figura 7.34. En la Tabla 7.18 se muestra los intervalos de temperatura donde el catalizador pierde peso. Dependiendo del soporte empleado en el proceso se observan distintas etapas de descomposición, las cuales dependen principalmente del tipo de sustancias que queden adsorbidas en la superficie del catalizador.

Tabla 7.18 Etapas de la descomposición termogravimétrica después de la reacción de los catalizadores preparados por impregnación.

Catalizador	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (mg)	% masa perdida	Muestra
Ni/Al ₂ O ₃	50-120	0,082	0,19	43,4 mg
	120-200	0,091	0,21	
	200-840	1,272	2,93	
	Total	1,445	3,33	
Ni/MgO	50-340	0,777	1,9	40,3 mg
	340-420	2,438	7,05	
	420-580	3,510	8,71	
	580-800	0,477	1,18	
	Total	7,190	17,84	
Ni/La ₂ O ₃	50-380	0,537	1,33	40,3 mg
	380-570	4,773	11,57	
	570-820	3,288	8,17	
	832-870	0,227	0,57	
	Total	8,713	21,72	
Ni/TiO ₂	50-280	0,180	0,43	41,8 mg
	280-480	0,430	0,79	
	480-840	0,047	0,11	
	Total	0,557	1,33	

Al emplear como soporte γ-Al₂O₃ la mayor pérdida de masa, en torno a 3%, corresponde con el cambio de fase de la bohemia en alúmina (AlOOH → Al₂O₃; 300-550 °C), como se ha comentado en apartados anteriores (Yang y cols., 2009). Por otro lado, el catalizador Ni/MgO muestra tres etapas principales de descomposición o pérdida de masa debido a la eliminación de diversos compuestos adsorbidos en su superficie:

- **Etapa I:** Eliminación de agua tanto fisisorbida como quimisorbida en la superficie del catalizador (70-300 °C), correspondiendo alrededor del 2% de la pérdida de masa.

- **Etapa II:** Descomposición térmica de la brucita, $Mg(OH)_2$ (brucita) \leftrightarrow MgO (periclasa) + H_2O (300-420 °C), que corresponde con una de las máximas pérdidas de masa del catalizador, alrededor del 7% (Díez y cols., 2000 y 2011).
- **Etapa III:** Descomposición térmica del carbonato de magnesio en un intervalo de temperaturas entre 420-700 °C formado a partir de la adsorción, por parte del soporte del catalizador, del CO_2 liberado como producto de la reacción de intercambio, WGS, el cual se encuentra parcialmente disuelto en la fracción líquida que se genera ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$), coincidiendo con la mayor pérdida de masa, alrededor del 9% (Thoms y cols., 1997).

En el análisis calorimétrico (DSC) de este catalizador se observan dos picos endotérmicos, la primera señal aparece a 400 °C estando relacionada con la deshidratación de la estructura de la brucita, mientras que la segunda señal se observa a 550 °C vinculándose con la descomposición del carbonato de magnesio. El catalizador Ni/La_2O_3 también muestra tres etapas en las que se produce las mayores pérdidas de masa por eliminación de sustancias adsorbidas por la superficie del catalizador:

- **Etapa I:** Eliminación de agua tanto fisisorbida como quimisorbida en la superficie del catalizador (70-340 °C), correspondiendo al 1,3% de la pérdida de masa.
- **Etapa II:** En el intervalo de temperaturas comprendido entre 340-520 °C se produce la descomposición térmica del hidróxido a la forma de oxi-hidróxido, $La(OH)_3 \rightarrow LaOOH + H_2O$, que corresponde con la máxima pérdida de masa mediante este análisis, próxima al 12% (Samata y cols., 2007).
- **Etapa III:** Deshidratación del oxi-hidróxido a óxido de lantano, $2LaOOH \rightarrow La_2O_3 + H_2O$, la temperatura a la que tiene lugar esta descomposición se encuentra en un intervalo entre 520-700 °C coincidiendo con la segunda mayor pérdida de peso, alrededor del 9% (Samata y cols., 2007).

En el análisis calorimétrico (DSC) de este catalizador se observan dos picos endotérmicos, la primera señal aparece a 475 °C estando relacionada con la deshidratación del hidróxido de lantano, mientras que la segunda señal se observa a 800 °C vinculándose con la deshidratación del oxi-hidróxido.

El catalizador Ni/TiO_2 apenas sufre pérdidas de masa, lo que indicaría que el medio acuoso de la reacción no afectaría a su estructura. Estos análisis coinciden con los resultados obtenidos en la caracterización mediante adsorción de N_2 de los catalizadores

después de la reacción donde se aprecia una disminución de su superficie específica para la mayoría de ellos.

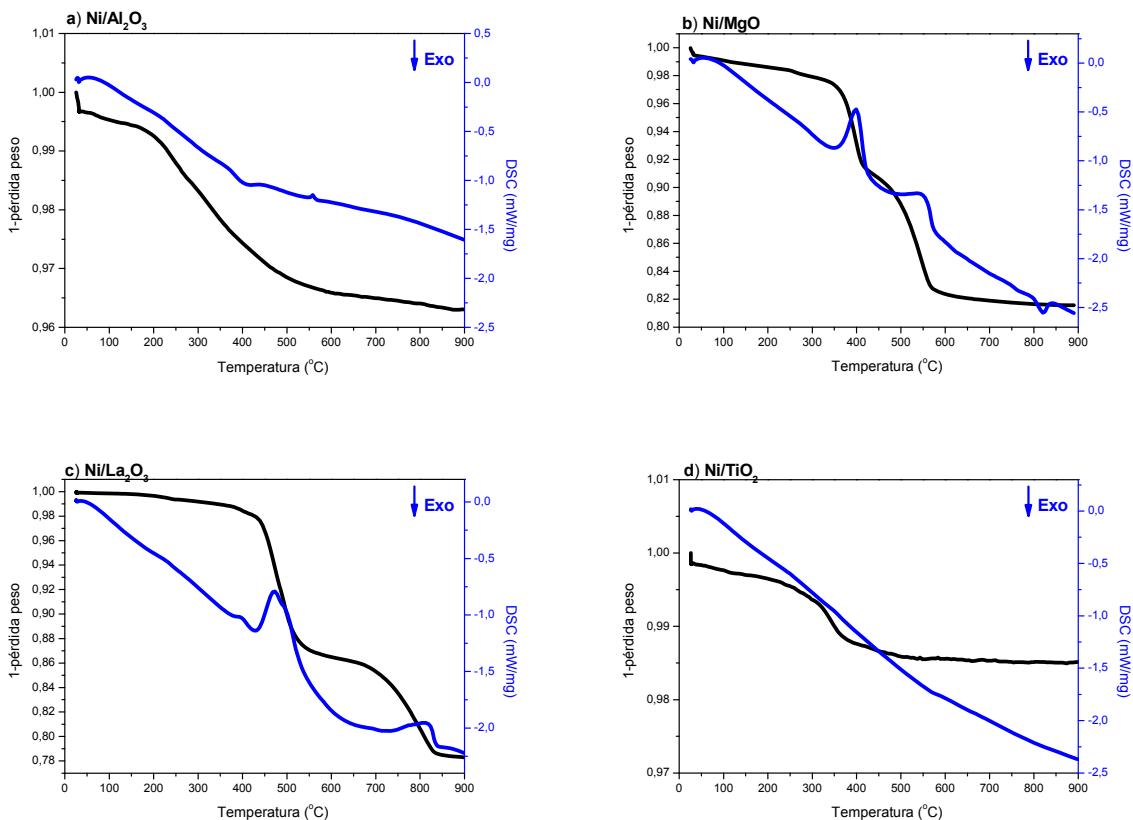


Figura 7.34 Análisis termogravimétrico después de la reacción de los catalizadores preparados por impregnación.

7.5.3 Resumen y selección del catalizador

En esta sección se ha analizado la estabilidad del níquel y del platino sobre un mismo soporte, así como la influencia de la naturaleza del soporte en catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación durante el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina, con la finalidad de realizar un estudio de su actividad, selectividad y la distribución obtenida tanto a productos gaseosos como a productos líquidos.

La conversión de carbono a gas es pequeña al utilizar este tipo de catalizadores, excepto para el catalizador Pt/Al₂O₃. Entre los distintos soportes empleados, se observa que el MgO es el que proporciona un rendimiento ligeramente mayor a hidrógeno que el resto de soportes, sin embargo, el MgO y el La₂O₃ producen un rendimiento similar a CO₂, CH₄ y CO.

Para los catalizadores de Ni impregnados el soporte MgO presenta la mayor conversión global de glicerina. En general, estos catalizadores generan muy pocos gases, por lo que se puede afirmar que son catalizadores altamente selectivos a los productos líquidos que se forman en el proceso. Por otro lado, el catalizador impregnado cuya fase activa es el platino, da lugar a una conversión global muy elevada en comparación con el resto de catalizadores impregnados, acercándose al valor obtenido por el catalizador coprecipitado NiPt.

Además, se ha observado distintos comportamientos en cuanto a la selectividad de los productos líquidos obtenidos en el proceso. Los productos líquidos analizados más relevantes son acetol, 1,2-propanodiol, etilenglicol y EtOH, sin embargo éstos pueden continuar reaccionando para dar lugar a productos minoritarios como son ácido acético, ácido propanoico y acetaldehído los cuales se generan en mayor proporción con este tipo de catalizadores que con el resto de catalizadores estudiados hasta el momento.

A través del craqueo de la molécula de glicerina se obtiene etilenglicol, como producto líquido, e H₂ y CO, como productos gaseosos, esta reacción se encuentra algo más favorecida el emplear el soporte MgO, lo que puede deberse a que el níquel forma una estructura dentro del soporte del tipo NiO-MgO (periclasa) confiriéndole al catalizador mayor estabilidad y dureza al incorporarse el NiO dentro de la red cristalina del soporte, lo que ayudaría a que se rompan los enlaces C-C de la molécula de glicerina.

La obtención de acetol mediante la reacción de deshidratación de la molécula de glicerina se encuentra altamente favorecida al emplear como soporte TiO₂, comportamiento muy similar al mostrado por el catalizador coprecipitado Ni/AlTi. En términos generales se puede considerar que los catalizadores impregnados debido a sus bajos rendimientos a hidrógeno no son capaces de hidrogenar la molécula de acetol, obteniéndose composiciones muy elevadas a este producto. Al no poder producirse la hidrogenación del acetol por falta de hidrógeno en el medio, éste deriva a otras reacciones dando lugar a productos como acetaldehído y ácido propanoico, éste último muy favorecido por el catalizador Pt/ Al₂O₃. La ruta en la formación de 1,2-propanodiol está muy favorecida por el soporte La₂O₃, al igual que para el catalizador coprecipitado Ni/AlLa.

Finalmente, con el propósito de averiguar las causas del comportamiento de estos catalizadores en el proceso de reformado en fase acuosa, se realizó una caracterización

después de la reacción mediante adsorción de N₂ y descomposiciones termogravimétricas (TGA). A través de ambas técnicas se llega a la conclusión que los soportes sufren modificaciones estructurales debido a las condiciones empleadas en el proceso, fase acuosa a presión. En el soporte γ -Al₂O₃ se produce un cambio de fase dando lugar a bohemia (Al₂O₃ + H₂O → 2AlOOH). Al emplear MgO como soporte se ha observado que además de producirse la adsorción de agua, también el CO₂ disuelto en ella es capaz de ser adsorbido por este soporte, creando dos nuevas fases y por tanto un nuevo ordenamiento estructural en el catalizador, las nuevas fases presentes son la brucita (MgO + H₂O ↔ Mg(OH)₂) y el carbonato de magnesio (MgO + CO₂ → MgCO₃). El soporte La₂O₃ también muestra un cambio de estructura debido a las condiciones experimentales dando lugar a las formas oxihidróxido de lantano (La₂O₃ + H₂O → 2LaOOH) e hidróxido de lantano (LaOOH + H₂O → La(OH)₃).

Debido a la baja de actividad de estos catalizadores se puede concluir que no son apropiados para este tipo de proceso, en especial al utilizar la misma velocidad espacial, WHSV = 3 h⁻¹, que los catalizadores preparados por coprecipitación.

CAPÍTULO 8

Reformado en fase acuosa de una corriente residual de glicerina procedente de la fabricación de biodiésel

8.1 Influencia de la concentración de glicerina	295
8.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso ...	295
8.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	298
8.2 Influencia de la composición del catalizador.....	303
8.2.1 Influencia de la relación molar Ni/Al	303
8.2.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso	303
8.2.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	308
8.2.2 Influencia del promotor de la fase activa del catalizador Ni/Al-Mg	311
8.2.2.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso	311
8.2.2.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso	316
8.3 Resumen y discusión.....	320

8. REFORMADO EN FASE ACUOSA DE UNA CORRIENTE RESIDUAL DE GLICERINA PROCEDENTE DE LA FABRICACIÓN DEL BIODIÉSEL

El principal propósito de este capítulo es realizar un estudio comparativo entre la glicerina reactivo químico, utilizado como compuesto modelo, y una muestra real de glicerina procedente de una corriente residual de la fabricación de biodiésel. La muestra real de glicerina fue sintetizada y purificada en el laboratorio tal y como se detalla en el capítulo 4 (sección 4.3) y se le denomina bio-glicerina.

En los últimos años, los gobiernos de numerosos países de la Unión Europea han promovido el uso y la producción a escala industrial de biocombustibles, tales como el bioetanol y el biodiésel, respaldando este compromiso con apoyo financiero y como parte de una estrategia para fomentar las energías renovables (Wiesenthal y cols., 2009). Por este motivo, la producción de biodiésel a través de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales está aumentando exponencialmente, lo que ha llegado a ocasionar un gran excedente de glicerina como subproducto principal generado en el proceso, provocando efectos muy diversos. La producción de biodiésel de una manera sostenible, requiere la optimización de su proceso de producción y la utilización de la glicerina generada en el proceso. Este exceso de glicerina ha incentivado la búsqueda de nuevas aplicaciones que lo transformen en productos valiosos creándose nuevas áreas de investigación y tecnologías o modificando procesos existentes como el reformado de glicerina con vapor de agua (Dou y cols., 2010), reformado autotérmico de glicerina (Authayanun y cols., 2010), pirólisis de glicerina (Valliyappan y cols., 2008), además de avances en microbiología (Paulo da Silva y cols., 2009).

La glicerina se puede clasificar en tres tipos principales, glicerina cruda, glicerina purificada/refinada y glicerina sintetizada comercialmente. Las principales diferencias entre estos tres tipos de glicerina, provenientes de la industria del biodiésel, se deben a sus propiedades. En realidad, la glicerina purificada/refinada se prepara a menudo con calidad de glicerina sintética comercial debido a su uso en medicinas, alimentos y cosméticos. La glicerina cruda suele ser de una pureza entre 60-80% en comparación con la purificada o la sintetizada que ronda el 100%. El contenido en agua, cenizas y jabón presente en la glicerina cruda es considerablemente mayor, además posee una acidez diferente y un color notablemente más oscuro debido a las impurezas. A veces, estas impurezas incluyen el metanol, empleado en exceso para potenciar la reacción de transesterificación, así como

ácidos grasos presentes en la materia prima inicial pudiendo originar jabones junto con pequeñas cantidades de metales como Na, Ca, K, Mg, Na, P o S (Ayoub y Abdullah 2012).

En el presente capítulo, se presentan los resultados del reformado en fase acuosa de una muestra real de glicerina procedente de la fabricación de biodiésel con los catalizadores seleccionados: Ni/Al, Ni/AlMg, NiCo/AlMg, NiPt/AlMg y NiSn/AlMg. Se ha estudiado la influencia de la concentración de la alimentación (2, 5 y 10% en peso), de la relación atómica Ni/Al (28 y 41Ni/Al) y de la composición del catalizador (Ni/AlMg, NiCo/AlMg, NiPt/AlMg y NiSn/AlMg). La elección de estos catalizadores se ha basado en las conclusiones extraídas en el capítulo 7. Se ha realizado una comparación entre los resultados del APR de la glicerina purificada procedente de la fabricación del biodiésel, denominada bio-glicerina, y glicerina, reactivo químico.

Los experimentos se han llevado a cabo utilizando unas mismas condiciones experimentales. Las condiciones de operación son: 227 °C, 33 bar, $W/m = 20$ g cat. min/ g orgánico. Los experimentos han tenido una duración de 5 horas utilizando un caudal de alimentación de 1 mL/min. En el estudio de la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación se realizaron experimentos con concentraciones de glicerina del 2, 5 y 10% en peso, para conservar la relación W/m constante en todos los experimentos, se modificó el peso de catalizador en el lecho de reacción utilizando valores entre 0,4 y 2 g. Además, hay que tener en cuenta que los experimentos se han realizado con un mismo porcentaje de glicerina, pero cuando se emplea bio-glicerina el porcentaje de orgánico alimentado es mayor.

A lo largo de este capítulo las secciones se van a dividir en dos apartados donde se comentarán y se discutirá por un lado los gases obtenidos en el proceso y por otro lado los líquidos que se generan en la reacción de reformado en fase acuosa. Además se ha tenido en cuenta que la alimentación de labio-glicerina es una mezcla de tres compuestos, por lo que varios de los cálculos realizados se han modificado para considerar este hecho (capítulo 4, sección 4.4). Los resultados obtenidos en el estudio se muestran mediante tablas y gráficas de la evolución de los rendimientos a gases con el tiempo.

8.1 Influencia de la concentración de glicerina

Con la finalidad de estudiar como afecta sobre la actividad y la selectividad a los productos generados tras el proceso de reformado en fase acuosa de una corriente residual de glicerina se ha alimentado diferentes concentraciones empleando unas condiciones experimentales de ensayos anteriores, con el objetivo de conocer cómo influye sobre estos factores las impurezas contenidas en dicha corriente como son el metanol excedente de la reacción de transesterificación, el HAc empleado en el proceso de neutralización y, el contenido en potasio procedente del catalizador empleado en la fabricación del biodiésel principalmente. La composición final y las principales características de esta glicerina se muestran en el capítulo 4 (Tabla 4.5) al igual que el acondicionamiento realizado sobre la misma.

El catalizador utilizado, 28Ni/Al, se redujo durante 1 h empleando un flujo de H₂ de 100 cm³ N/min a la temperatura de 650 °C. Se realizaron dos réplicas de cada uno de los experimentos hechos con el compuesto modelo, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

8.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso

En la Tabla 8.1 se presentan los resultados globales obtenidos de la fase gas. Las mayores conversiones de carbono a gas se registran al emplear como alimentación glicerina reactivo químico, indicando claramente que las impurezas contenidas en la muestra real de glicerina (bio-glicerina) afectan notablemente en el comportamiento del catalizador así como en las distintas rutas de reacción que tienen lugar en el proceso en la fase gas. Así, se obtienen los valores más altos de hidrógeno, en la composición de la mezcla gaseosa, al alimentar bio-glicerina lo que indica que la reacción WGS derivó hacia la formación de H₂ de manera prioritaria frente a la reacción de metanación.

La composición de la mezcla gaseosa revela como al alimentar bio-glicerina al proceso disminuye el contenido en CH₄, y en general la composición de todos los compuestos carbonosos gaseosos que se forman, lo cual queda reflejado en la conversión de carbono a gas obtenida, siendo considerablemente menor.

Tabla 8.1 Resultados de la fase gas del APR de glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Influencia del contenido de glicerina en la alimentación. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3h⁻¹, y caudal 1 mL/min.

Experimento	Gly 9	Bio-gly 1	Gly 3	Bio-gly 2	Gly 10	Bio-gly 3
% alimentación	2	2	5	5	10	10
Conversión de C a gas (%)	15,44±4,77	1,92	16,88 ± 3,19	11,90	15,05±0,52	4,55
Composición (%mol, libre de N ₂ y H ₂ O)						
H ₂	44,65±3,25	54,91	38,54 ± 2,52	44,65	35,17±7,07	45,33
CO ₂	40,22±0,90	34,03	43,78 ± 1,40	39,08	44,81±6,81	40,51
CO	0,68±0,20	0,16	1,01 ± 0,35	0,33	1,11±0,04	0,82
CH ₄	13,75±2,40	6,35	15,55 ± 1,87	15,36	17,41±0,40	12,83
C ₂ H ₆	0,71±0,17	0,04	0,91 ± 0,20	0,50	1,09±0,10	0,40
C ₃ H ₈	0,00±0,00	0,00	0,20 ± 0,02	0,07	0,43±0,01	0,11
Selectividad (%)						
H ₂	34,28±4,58	62,70	26,4 ± 2,79	34,19	22,94±6,97	35,10
Alcanos	26,95±3,21	15,85	28,6 ± 2,64	29,60	31,40±2,99	25,26

En cuanto a los distintos contenidos de glicerina alimentados, cabe destacar que en ambos casos se observa que el contenido en hidrógeno disminuye, mientras que el resto de gases formados (CO₂, CO, CH₄, C₂ y C₃) aumentan al incrementarse el contenido de glicerina.

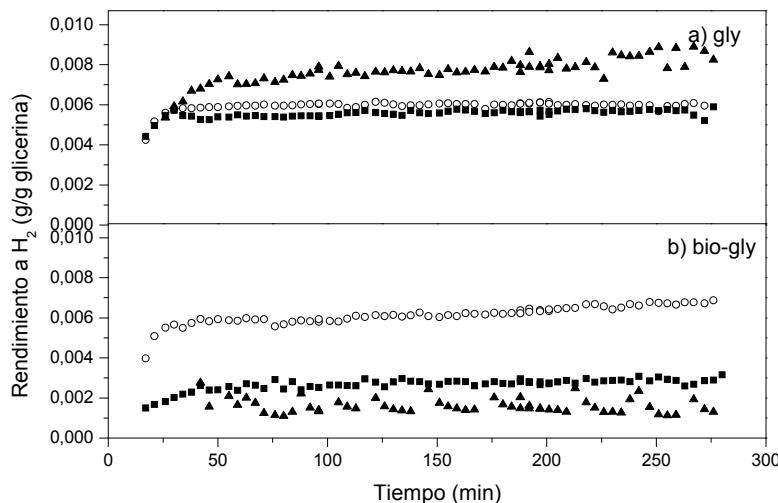


Figura 8.1 Evolución con el tiempo del rendimiento a H₂ en el reformado en fase acuosa de glicerina y bio-glicerina con el catalizador coprecipitado 28Ni/Al. (▲) 2%, (○) 5% y (■) 10%.

Los rendimientos a gases (Figuras 8.1 a 8.4) permanecen estables con el tiempo al emplear ambos tipos de alimentación, tanto glicerina reactivo químico como bio-glicerina. Si se comparan entre sí los dos tipos de alimentación usados se observa comportamientos muy dispares.

El rendimiento a H₂ (Figura 8.1) es muy similar en las concentraciones del 5 y 10% y ligeramente superior para el 2% al emplear reactivo químico, sugiriendo que las

reacciones de hidrogenación involucradas tanto en la fase gas (metanación) como en la fase líquida (hidrogenación del acetol principalmente) que transcurren de manera simultánea, podrían encontrarse favorecidas al aumentar la concentración de glicerina. Por otro lado, se observa como las tendencias varían con la alimentación de bio-glicerina, la concentración del 5% permanece prácticamente en los mismos valores registrados que con el reactivo químico y sin embargo se aprecia un descenso significativo con respecto a los otros contenidos en glicerina estudiados, lo que sugiere que bajos y altos contenidos de impurezas en la muestra, ácido acético, metanol e iones OH^- y K^+ , afectan considerablemente la formación de H_2 por medio de la reacción WGS.

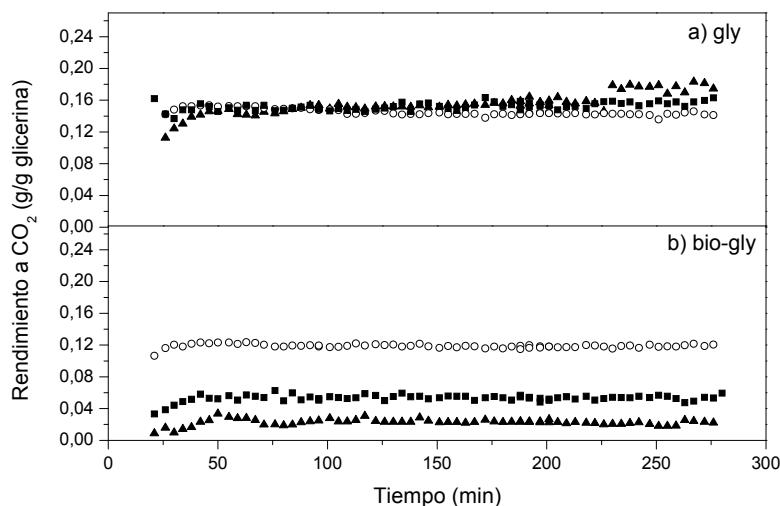


Figura 8.2 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO_2 en el reformado en fase acuosa de glicerina y bio-glicerina con el catalizador coprecipitado 28Ni/Al. (▲) 2%, (○) 5% y (■) 10%.

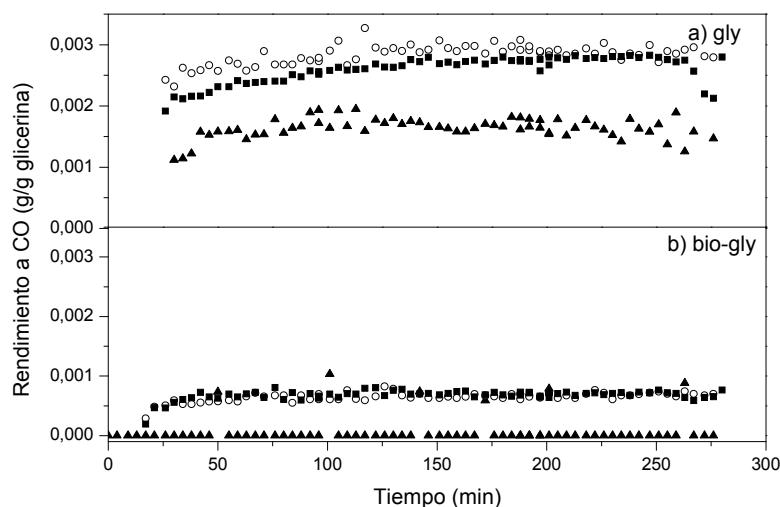


Figura 8.3 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO en el reformado en fase acuosa de glicerina y bio-glicerina con el catalizador coprecipitado 28Ni/Al. (▲) 2%, (○) 5% y (■) 10%.

El resto de rendimientos a gases que contienen carbono que se obtienen en este proceso (CO_2 , CO, CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8) son bastante inferiores empleando bio-glicerina debido a la menor conversión, lo que puede ser atribuido a las impurezas contenidas y el pH de la disolución utilizada. En el rendimiento a CO_2 (Figura 8.2) no hay apenas variación en los resultados obtenidos con las distintas concentraciones de reactivo químico, ya que la conversión y contenido de CO_2 son similares.

Los rendimientos a CO (Figura 8.3) siguen tendencias similares para ambas alimentaciones, se obtienen rendimientos mayores con concentraciones de glicerina en la alimentación del 5 y 10% que para el 2% de glicerina. Sin embargo, los rendimientos a CO son considerablemente mayores cuando se alimenta glicerina reactivo químico.

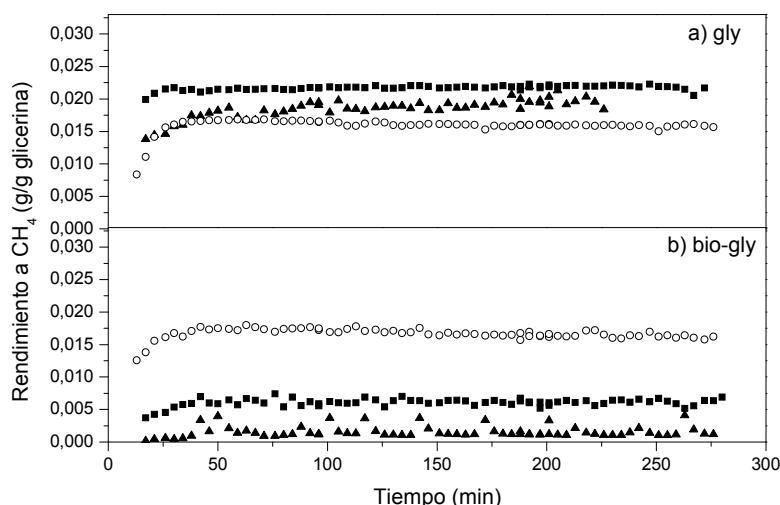


Figura 8.4 Evolución con el tiempo del rendimiento a CH_4 en el reformado en fase acuosa de glicerina y bio-glicerina con el catalizador coprecipitado 28Ni/Al. (▲) 2%, (○) 5% y (■) 10%.

Para el rendimiento a CH_4 (Figura 8.4) se observan tendencias distintas para las alimentaciones de glicerina estudiadas. Cuando se alimenta bio-glicerina, los bajos rendimientos a metano obtenidos para contenidos de glicerina del 2 y 10% pueden deberse a la baja producción de hidrógeno.

8.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso

En la Tabla 8.2 se muestran los resultados globales obtenidos de la fase líquida.

Tabla 8.2 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Influencia del contenido de glicerina en la alimentación. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3h⁻¹ y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 9	Bio-gly 1	Gly 3	Bio-gly 2	Gly 10	Bio-gly 3
% alimentación	2	2	5	5	10	10
Conversión global (%)	43,44±2,88	52,78	55,57±3,74	72,57	65,23±7,30	57,27
Conversión glicerina (%)	-	56,43	-	75,68	-	59,91
Conversión MeOH (%)	-	10,57	-	38,12	-	22,73
Conversión HAc (%)	-	51,47	-	66,68	-	69,92
Conversión de C a líquidos	14,43±9,87	3,00	26,65±1,11	11,14	40,36±9,52	9,51
Selectividad (% base C)						
Acetaldehído	0,83±0,51	4,31	0,87±0,45	1,15	0,84±0,51	2,56
Acetona	1,27±1,28	1,23	0,42±0,10	0,52	0,68±0,02	1,18
MeOH	3,43±0,34	-	1,99±0,34	-	1,42±0,29	-
EtOH	11,84±0,36	10,31	14,29±0,53	19,10	17,81±0,56	16,03
Acetol	15,24±5,86	69,29	15,24±6,74	11,90	13,06±3,36	27,85
HAc	0,58±0,16	-	0,46±0,13	-	0,54±0,16	-
Ác. Propanoico	0,35±0,10	0,00	0,24±0,21	0,20	0,10±0,02	0,25
1,2-propanodiol	28,07±4,53	1,87	43,72±2,74	40,69	50,92±0,49	40,75
Etilenglicol	38,28±4,08	13,00	22,76±4,01	26,40	14,62±2,37	11,36

La conversión global para la alimentación de bio-glicerina ha sido calculada teniendo en cuenta que se trata de una mezcla de tres compuestos (88,8% glicerina, 8,2% metanol y 2,0% ácido acético), definiéndose como:

$$\text{Conversión global (\%)} = \frac{\text{gly reaccion.} + \text{MeOH reaccion.} + \text{HAc reaccion.}}{\text{gly a lim ent.} + \text{MeOH a lim ent.} + \text{HAc a lim ent.}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.4.11})$$

Por otro lado, para esta alimentación también se han calculado las conversiones de cada uno de los compuestos por separado comprobando de esta manera que tanto el MeOH como el HAc reaccionan junto con la glicerina mediante el reformado catalítico, además de tratarse de productos líquidos que se forman en este proceso, aunque el balance global es de consumo en lugar de producción para estos compuestos.

Además se observa para las concentraciones del glicerina de 2 y 5% que la conversión global es mayor en el reformado de la bio-glicerina que empleando la glicerina reactivo químico, sin embargo los rendimientos a productos gaseosos como líquidos son inferiores, lo que probablemente indica que se obtienen otros productos no identificados en los análisis debido a las impurezas contenidas en la bio-glicerina, como son los iones OH⁻ y K⁺, que afectan en la conversión global del proceso produciéndose reacciones del tipo desoxigenación/deshidrogenaciones dando lugar a otras rutas de reacción en el proceso.

Las selectividades correspondientes a los productos líquidos obtenidos proporcionan la idea de cómo afecta el contenido de los dos tipos de glicerina (reactivo químico y bio-glicerina) sobre las reacciones que se producen de manera simultánea a la obtención de la corriente gaseosa, si se encuentra favorecida la reacción de craqueo catalítico, o por el

contrario si se favorece la reacción de hidrogenación. Al igual que en la conversión global el cálculo de las composiciones y las selectividades a los productos líquidos en base al C se han calculado teniendo en cuenta que la bio-glicerina contiene tres compuestos (glicerina, metanol y ácido acético) y por tanto no se han considerado como productos finales de la reacción, dado que se consumen en el proceso.

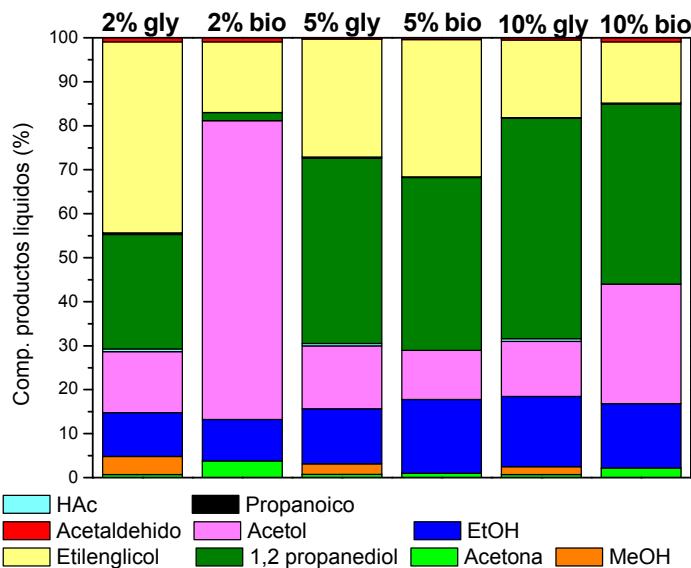


Figura 8.5 Diagrama de barras de la composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa con distintos contenidos en glicerina con el catalizador coprecipitado 28Ni/Al.

Los productos líquidos mayoritarios que se obtienen en la reacción siguen siendo: EtOH, acetol, 1,2 - propanodiol y etilenglicol, todos ellos intermedios para la obtención de otros productos minoritarios. En la Figura 8.5 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos al finalizar la reacción. El craqueo catalítico de la molécula de glicerina (**ruta I** Esquema 5.1), produce en primer lugar a una molécula de etilenglicol, junto con los gases H₂ y CO. En dicha figura se observa como al aumentar el contenido en glicerina reactivo químico, disminuye notablemente la capacidad del catalizador de romper los enlaces C-C para obtener etilenglicol, por esta razón se obtuvieron rendimientos a hidrógeno más elevados con concentraciones más pequeñas de glicerina. Por el contrario, al comparar ambos tipos de alimentaciones se observan comportamientos dispares, en el caso de la alimentación al 5% de bio-glicerina se obtienen valores muy similares a los obtenidos con el reactivo químico, mientras que en los valores extremos del contenido en glicerina se observa una considerable disminución en la cantidad de etilenglicol recogida. Estos resultados apuntan a que el contenido de impurezas de esta alimentación, principalmente el K proveniente del catalizador de la reacción de transesterificación, disminuye la reacción

del craqueo catalítico, lo que puede ser debido a que se produce una disminución de los sitios activos del catalizador, a causa de que el Ni se encuentra cubierto por los iones potasio disueltos en la alimentación (Nagaraja y cols., 2011).

La eliminación mediante la deshidratación del primer grupo hidroxilo de la molécula de glicerina (**ruta II** Esquema 5.9) produciéndose en primer lugar la formación de acetol, que se hidrogena para convertirse en 1,2 propanodiol, con elevado valor industrial. En general, el acetol se obtiene en menor proporción que el compuesto 1,2-propanodiol, indicando que se encuentra más favorecida la deshidratación y posteriormente la reacción de hidrogenación para ambos tipos de alimentaciones. Sin embargo, hay un caso llamativo en donde se obtiene hasta un 68% en la composición de este compuesto al alimentar una concentración del 2% de bio-glicerina, donde la reacción de deshidratación se encuentra altamente favorecida pero no así la reacción de hidrogenación, esto puede ser debido a la pequeña capacidad de craqueo de la molécula de glicerina para obtener el hidrógeno necesario.

La composición de 1,2 propanodiol aumenta al incrementarse el contenido de glicerina, cuando se alimenta reactivo químico, mientras que presenta valores similares para las concentraciones del 5 y 10% de glicerina al alimentar bio-glicerina. Al comparar ambos tipos de alimentación se observa que cuando se alimenta un 2% de glicerina se produce una disminución del 92% en la cantidad de 1,2-propanodiol producido (un contenido del 26% con el reactivo químico; mientras que con la bio-glicerina se obtuvo un contenido del 2% aproximadamente). Estos resultados son los más desiguales, con el resto de concentraciones estudiadas se observan que las diferencias entre los dos tipos de alimentaciones empleadas fueron del 7%, para un contenido en glicerina del 5%, y del 18% al emplear como alimentación una disolución al 10%. Esta elevada diferencia en los resultados obtenidos con la concentración del 2% entre ambas alimentaciones, puede ser debida a la variación del pH entre ambas disoluciones, o bien a los iones K^+ que se encuentran en la bio-glicerina reduciendo el número de sitios activos capaces de catalizar la hidrogenación que da lugar a este compuesto.

Otro compuesto mayoritario de la fase líquida es el EtOH, proviene de la eliminación de una molécula de agua de la molécula de etilenglicol seguida de una hidrogenación (**ruta 1.2** Esquema 5.5). A partir de los resultados obtenidos se observa la tendencia para las dos clases de glicerina empleadas de un aumento en el contenido en

EtOH a la par que se incrementa la concentración de la alimentación del 2 al 10%, indicando que se encuentra favorecida la reacción de deshidratación del etilenglicol al aumentar la concentración de glicerina alimentada y pudiéndose descartar la idea de que cuanto más etilenglicol se obtenga en el proceso mayor será la cantidad de EtOH recogida en los productos líquidos obtenidos ya que ambos compuestos muestran comportamientos contrarios en relación al contenido en glicerina alimentado al reactor. Una posible razón para el hecho de que ambos tipos de alimentaciones den composiciones similares para este producto puede ser debida a que parte del EtOH obtenido a partir del compuesto modelo da lugar a mayor cantidad de productos gaseosos, como son el CH₄ y el C₂H₆ mediante el reformado catalítico y la deshidratación del EtOH (*ruta 1.2.1 y 1.2.2* Esquema 5.7), mientras que los rendimientos a estos gases son significativamente inferiores al emplear glicerina proveniente de la producción de biodiésel y no se llega a consumir parte de este EtOH.

El análisis de modo conjunto de los compuestos de la ruta I, etanol y etilenglicol, y los compuestos de la ruta II, acetol y 1,2 propanodiol, muestra las siguientes tendencias. Al aumentar la concentración de glicerina la ruta II está favorecida mientras que disminuyen los productos de la ruta I. Este resultado se observa tanto para la glicerina reactivo químico como para la bio-glicerina, en este último caso para las concentraciones del 5 y 10% en peso.

En la Figura 8.6 se muestra la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos con el catalizador 28Ni/Al empleando dos clases de glicerina y distintas concentraciones con cada una de ellas. Al utilizar glicerina reactivo químico se observa como al aumentar la concentración de la alimentación aumenta notablemente la conversión de carbono a líquidos, mientras que apenas sufren variación los resultados obtenidos en la conversión de carbono a gas. Comparando una misma concentración con ambos tipos de glicerina se advierte como disminuye drásticamente las conversiones de carbono tanto a productos gaseosos como a productos líquidos al alimentar bio-glicerina, siendo estas diferencias más notables en los valores extremos de concentraciones. Este hecho puede ser debido a la variación existente entre el valor de pH de las disoluciones alimentadas, ya que el reactivo químico tiene un pH más ácido, con un valor aproximado a 6, mientras que la bio-glicerina tiene un pH más básico, con un valor próximo a 7,5, lo cual afecta de manera significativa sobre la superficie del catalizador, tanto en la fase activa como en el soporte, disminuyendo los valores de conversión.

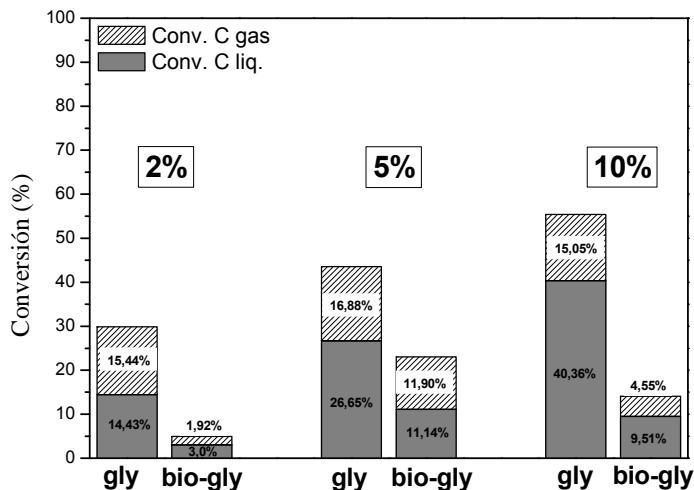


Figura 8.6 Diagrama de barras de la conversión de C a gas y de la conversión de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa con distintos contenidos en glicerina con el catalizador coprecipitado 28Ni/Al.

8.2 Influencia de la composición del catalizador

En este apartado se van a comparar los resultados obtenidos de los dos tipos de alimentación, utilizando distintos catalizadores coprecipitados para una disolución de glicerina del 5% en peso. Se ha realizado un estudio comparativo con catalizadores Ni/Al coprecipitados empleando dos relaciones atómicas Ni/(Ni+Al), 28 y 41%, calcinados a 750 °C. Se han seleccionado estos dos catalizadores a partir de los resultados del capítulo 7. También se ha realizado un estudio comparativo empleando el catalizador Ni/AlMg al cual se le añadieron pequeñas cantidades de distintos promotores de la fase activa como son cobalto, platino y estaño. La preparación y caracterización de estos catalizadores se encuentra descrita en el capítulo 3, donde se describen las principales características de estos catalizadores en la Tabla 3.1, sección 3.1.1.2.

8.2.1 Influencia de la relación molar Ni/Al

8.2.1.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso

En la Tabla 8.3 se muestran los resultados globales obtenidos en la fase gas. Para el catalizador 28Ni/Al se realizaron tres réplicas del experimento mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos. La conversión de carbono a gas es similar al aumentar

el contenido de níquel del catalizador de 28 a 41%, para ambos tipos de alimentación, glicerina reactivo químico y bio-glicerina.

Tabla 8.3 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Influencia del contenido de Ni en el catalizador. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m_{gly} = 20 \text{ g cat. min/g glicerina}$, $WHSV = 3h^{-1}$ y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 3	Bio-gly 2	Gly 23	Bio-gly 4
Catalizador	28Ni/Al	28Ni/Al	41Ni/Al	41Ni/Al
Conversión de C a gas (%)	16,88 ± 3,19	11,90	17,73	11,58
Composiciones (%mol, libre de N₂)				
H₂	38,54 ± 2,52	44,65	38,55	49,36
CO₂	43,78 ± 1,40	39,08	41,88	35,85
CO	1,01 ± 0,35	0,33	0,67	0,49
CH₄	15,55 ± 1,87	15,36	17,48	13,75
C₂H₆	0,91 ± 0,20	0,50	1,22	0,48
C₃H₈	0,20 ± 0,02	0,07	0,20	0,06
Selectividad (%)				
H₂	26,4 ± 2,79	34,19	26,19	41,71
Alcanos	28,6 ± 2,64	29,60	32,53	29,34

La composición gaseosa muestra contenidos similares de H₂ para ambos catalizadores al alimentar glicerina reactivo químico, sin embargo al utilizar bio-glicerina se observa un aumento en la composición de H₂, posiblemente debido a la presencia de iones K⁺ en la muestra alimentada, ya que se trata de un elemento con características catalíticas. Por otro lado, la composición del CO₂ obtenido nos indica que la actividad es ligeramente inferior al incrementar el contenido de níquel en el catalizador para los dos tipos de glicerina alimentada. Otro gas que se obtiene de forma mayoritaria en el proceso es el CH₄, para este gas se advierten tendencias distintas para ambas disoluciones de alimentación.

Así, para el compuesto modelo la composición aumenta ligeramente al incrementar el contenido en níquel del catalizador, mientras que disminuye al emplear la muestra de bio-glicerina. Esto indica que parte del hidrógeno que se obtiene en la reacción WGS se consume en las reacciones de metanación y son favorecidas al aumentar el contenido de níquel presente en el catalizador en el caso del reactivo químico pero no para la bio-glicerina donde el craqueo catalítico no se ve favorecido, mientras que sí se incrementa la reacción de intercambio WGS quedando reflejado en los valores obtenidos por la selectividad a hidrógeno y a alkanos.

En las Figuras 8.7 a 8.10 se muestran con mayor detalle la influencia del contenido de níquel del catalizador junto con el efecto sobre el tipo de alimentación, sobre los

rendimientos a los principales gases analizados. El rendimiento a H_2 (Figura 8.7) permanece estable con el tiempo para las dos relaciones atómicas estudiadas a partir del minuto 150 de reacción al emplear glicerina reactivo químico, observándose que el catalizador 41Ni/Al se desactiva durante los momentos iniciales de reacción, lo que puede ser debido a las reacciones de hidrogenación al existir mayor cantidad de H_2 en el medio de reacción. Asimismo, al alimentar bio-glicerina casi no se observa desactivación. Utilizando el catalizador 41Ni/Al el rendimiento a H_2 es considerablemente mayor cuando se alimenta bio-glicerina pasando de un valor de 0,006 g/g glicerina en el momento en el que ambos catalizadores son estables con el reactivo químico, a un valor de 0,009 g/g glicerina al alimentar bio-glicerina. Es posible que los iones K^+ que se encuentran en esta glicerina cruda, y que continúan presentes en la bio-glicerina alimentada, junto con el mayor contenido de Ni en el catalizador favorezcan la reacción WGS.

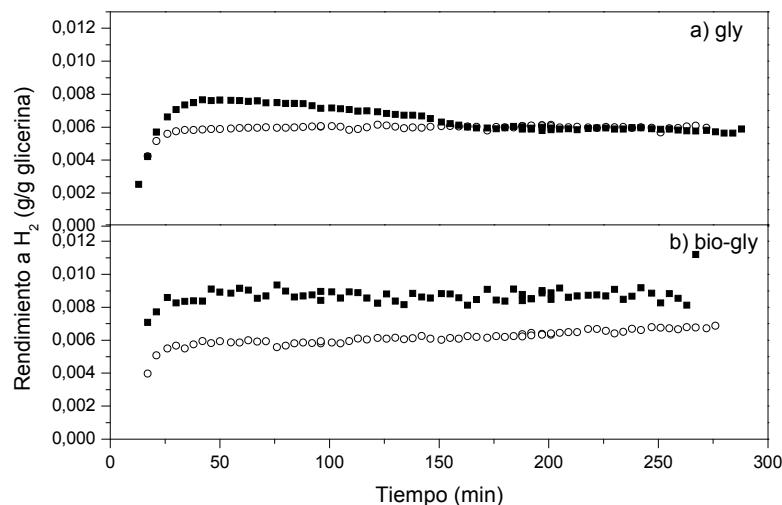


Figura 8.7 Evolución con el tiempo del rendimiento a H_2 en el reformado en fase acuosa empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados con dos relaciones Ni/(Ni+Al). (○) 28Ni/Al y (■) 41Ni/Al.

El rendimiento a CO_2 (Figura 8.8) es estable con el tiempo mostrando los valores más elevados para el catalizador 28Ni/Al al utilizar el compuesto modelo, sin embargo al cambiar el tipo de alimentación, a bio-glicerina, el catalizador 41Ni/Al es el que mayor actividad a este gas presenta (0,12 g/g reactivo químico; 0,16 g/g bio-glicerina), mostrando que está favorecido con mayores contenidos en níquel en la superficie del catalizador. Al contrario que en el rendimiento a H_2 la bio-glicerina y las impurezas contenidas en ella, no favorece el craqueo catalítico y a pesar de obtenerse mayores cantidades de hidrógeno, éste no se consume en reacciones de hidrogenación para dar lugar a otros productos como CH_4 o 1,2-propanodiol en tanta proporción como el reactivo químico. La presencia del metanol, un

compuesto fácilmente reformable, en la bio-glicerina genera más productos gaseosos con el catalizador 41Ni/Al.

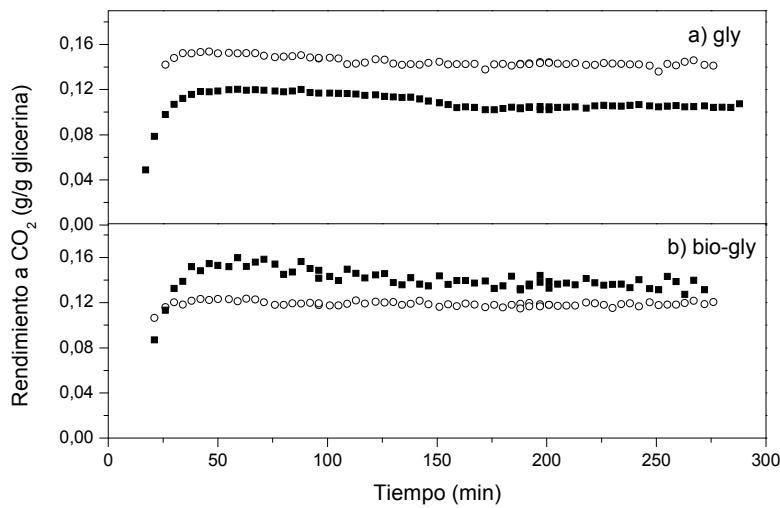


Figura 8.8 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO_2 en el reformado en fase acuosa empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados con dos relaciones Ni/(Ni+Al). (○) 28Ni/Al y (■) 41Ni/Al.

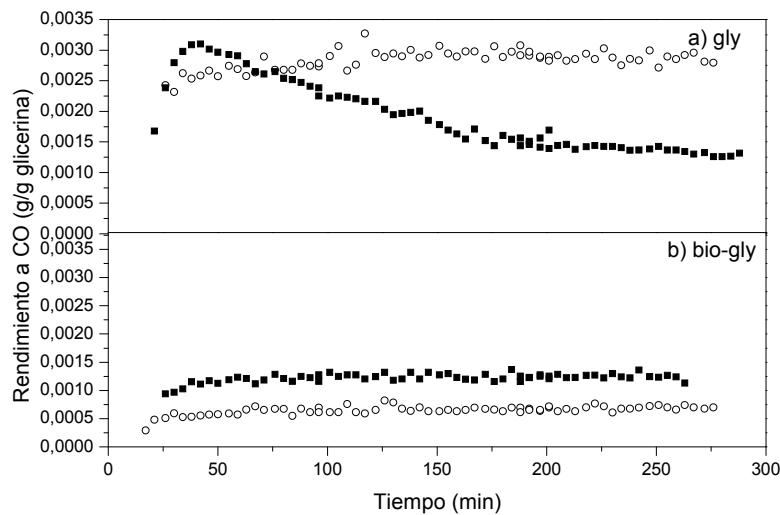


Figura 8.9 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO en el reformado en fase acuosa empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados con dos relaciones Ni/(Ni+Al). (○) 28Ni/Al y (■) 41Ni/Al.

El rendimiento a CO (Figura 8.9) muestra que la cantidad producida en el proceso es muy pequeña al emplear glicerina pura, variando de 0,001 a 0,003 g/g glicerina, también se observa la desactivación del catalizador 41Ni/Al de manera pronunciada y continuada durante toda la reacción. Por el contrario, al alimentar la bio-glicerina se observa como ambos catalizadores son estables con el tiempo, favoreciéndose la formación de CO con el

catalizador que contiene mayor relación atómica Ni/(Ni+Al) (41Ni/Al), por lo que se produce en mayor proporción la ruptura de enlaces C-C a través del craqueo catalítico al poseer más cantidad de níquel en forma de cristalitas de NiO en la superficie del catalizador, más fáciles de reducir que la forma espinela, como se puede ver en los análisis de XRD (Figura 3.8).

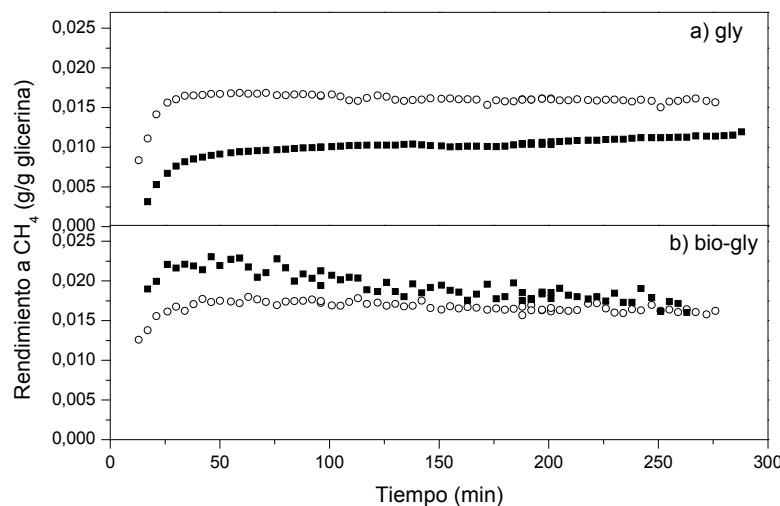


Figura 8.10 Evolución con el tiempo del rendimiento a CH₄ en el reformado en fase acuosa empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados con dos relaciones Ni/(Ni+Al). (○) 28Ni/Al y (■) 41Ni/Al.

En la Figura 8.10 se muestra el rendimiento a CH₄ de los catalizadores con distintos contenidos en níquel para las dos alimentaciones. El rendimiento a CH₄ muestra un comportamiento muy similar al del CO₂ para ambos tipos de alimentaciones. En el compuesto modelo se observa que el mayor rendimiento se obtiene con el catalizador 28Ni/Al, por el contrario al utilizar bio-glicerina el catalizador 41Ni/Al muestra mayores rendimientos a CH₄ con una ligera tendencia a desactivarse con el tiempo pero obteniéndose resultados más elevados que con el compuesto modelo (0,010 g/g glicerina-compuesto modelo; 0,022 g/g glicerina; bio-glicerina), por lo que se puede llegar a deducir que con la muestra real y las impurezas contenidas en ella (iones K⁺ y OH⁻, principalmente) al aumentar el contenido en níquel del catalizador se favorece el craqueo catalítico obteniéndose un alto rendimiento en H₂ al igual que se produce un aumento en la cantidad de metanaciones producidas en el proceso.

8.2.1.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso

En la Tabla 8.4 se muestran los resultados globales obtenidos de la fase líquida. Para el caso del catalizador 28Ni/Al se realizaron tres réplicas del experimento con el compuesto modelo, mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

Tabla 8.4 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Influencia del contenido de Ni en el catalizador. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m_{gly} = 20 \text{ g cat. min/g glicerina}$, $WHSV = 3h^{-1}$ y caudal $1mL/min$.

Experimento	Gly 3	Bio-gly 2	Gly 23	Bio-gly 4
Catalizador	28Ni/Al	28Ni/Al	41Ni/Al	41Ni/Al
Conversión global (%)	$55,57 \pm 3,74$	72,57	55,86	76,84
Conversión glicerina (%)	-	75,68	-	80,60
Conversión MeOH (%)	-	38,12	-	39,95
Conversión HAc (%)	-	66,68	-	53,85
Conversión de C a líquidos (%)	$26,65 \pm 1,11$	11,14	27,89	10,24
Selectividad (% base C)				
Acetaldehído	$0,87 \pm 0,45$	1,15	0,63	1,24
Acetona	$0,42 \pm 0,10$	0,52	0,36	0,56
MeOH	$1,99 \pm 0,34$	-	3,05	-
EtOH	$14,29 \pm 0,53$	19,10	12,53	13,83
Acetol	$15,24 \pm 6,74$	11,90	10,12	13,03
HAc	$0,46 \pm 0,13$	-	0,34	-
Ác. Propanoico	$0,24 \pm 0,21$	0,20	0,28	0,22
1,2-propanodiol	$43,72 \pm 2,74$	40,69	39,53	34,05
Etilenglicol	$22,76 \pm 4,01$	26,40	33,16	37,03

La conversión global de glicerina muestra como influye el contenido de níquel en el proceso según la clase de glicerina empleada para reformar (compuesto modelo/bio-glicerina). En la conversión global del proceso, con un valor aproximado del 55%, así como en la conversión de carbono a líquidos, con valores aproximados al 27%, apenas se observa variación en los resultados obtenidos al reformar reactivo químico. Las diferencias más notables se advierten al comparar el compuesto modelo frente a la bio-glicerina, observándose que los valores de conversión global son mayores al reformar bio-glicerina (catalizador 28Ni/Al: 55,6% compuesto modelo; 72,6% bio-glicerina), y sin embargo los rendimientos a productos, tanto gaseosos como líquidos, son menores que los obtenidos con el compuesto modelo. Esta situación puede ser debida a una formación de mayor cantidad de coque sobre el lecho catalítico o a la existencia de otros productos que no hayan sido identificados en el análisis de líquidos y gases, debido posiblemente a la presencia de iones OH^- y K^+ en el medio de reacción, produciendo otro tipo de reacciones, y por tanto otras rutas diferentes de reacción. En cuanto a las selectividades sí se observan diferencias entre

algunos de los compuestos líquidos que se producen en el proceso, concretamente en el metanol y el etilenglicol. Estos dos productos aumentan su selectividad a la par que el contenido en níquel del catalizador, para las dos clases de alimentación usadas siendo siempre superior las selectividades obtenidas por la bio-glicerina. Por el contrario, etanol y 1,2 propanodiol reducen su selectividad al aumentar el contenido de níquel del catalizador independientemente del tipo de glicerina.

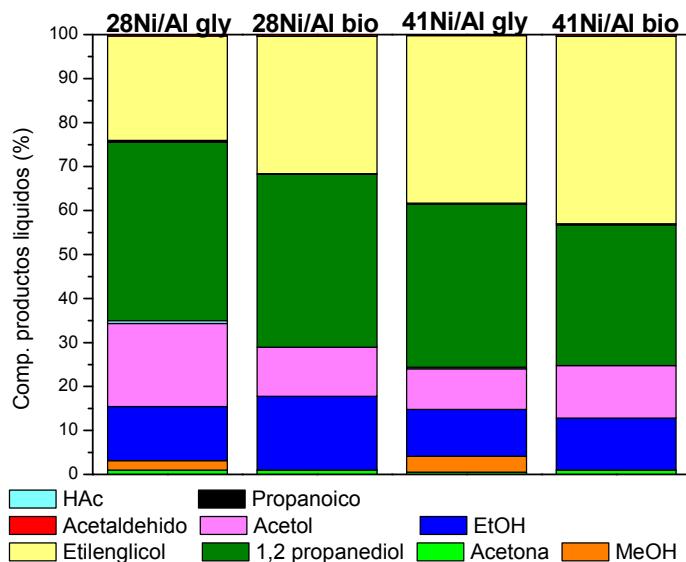


Figura 8.11 Diagrama de barras de la composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados con dos relaciones Ni/(Ni+Al) distintas.

En la Figura 8.11 se representa la composición de los productos líquidos obtenidos. La presencia del 1,2 propanodiol disminuye al aumentar la cantidad de níquel en el catalizador, para ambas alimentaciones. Este tipo de hidrogenación se produce en la superficie del metal activo y en este caso en concreto afecta/hidrogena al enlace C=O del acetol (**ruta 2.1** Esquema 5.11), por tanto para contenidos en níquel bajos hay mayor proporción de la fase NiAl_2O_4 y la tendencia es proporcionar mayor número de hidrogenaciones obteniéndose rendimientos más elevados de 1,2-propanodiol a pesar de que el rendimiento a H_2 sea inferior. Para un mismo contenido en níquel se obtiene menor contenido de 1,2-propanodiol al alimentar bio-glicerina, por lo que las impurezas contenidas en ella afecta en el rendimiento global a este producto.

La composición del acetol (**ruta II** Esquema 5.9), se encuentra relacionada con la producción de 1,2-propanodiol, ya que mediante la hidrogenación del acetol se obtiene dicha molécula, tratándose por tanto de un producto intermedio, y su valor desciende

ligeramente al emplear el catalizador con mayor contenido en níquel y la alimentación de reactivo químico, mientras que apenas hay variación al reformar bio-glicerina.

Por el contrario, otro de los productos mayoritarios presentes en la corriente líquida, el etilenglicol, aumenta al utilizar un catalizador con mayor contenido de Ni, tanto reformando el compuesto modelo como usando bio-glicerina. El análisis conjunto de los compuestos de la ruta I y de la ruta II muestra que para ambas alimentaciones, al aumentar el contenido de Ni, catalizador 41Ni/Al, se favorece la **ruta I** (Esquema 5.1), es decir, el craqueo catalítico de la glicerina o la rotura de los enlaces C-C debido a que al aumentar el contenido de níquel en el catalizador se produce una mayor presencia de NiO en la superficie, especie responsable de la fragmentación de estos enlaces en este tipo de procesos. Además, comparando las dos clases de alimentación empleadas se puede concluir que la bio-glicerina favorece esta ruta de reacción.

Por último, el otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, que según la Esquema 5.5 proviene de la deshidratación seguida de una hidrogenación de la molécula de etilenglicol (**ruta 1.2**). Esta ruta está favorecida por el catalizador con menor contenido en níquel (28Ni/Al) que es a su vez el catalizador que proporciona valores más bajos de etilenglicol, debido a que en parte reacciona para dar lugar a este otro producto. Además se sigue la misma tendencia para ambas alimentaciones, si bien con la bio-glicerina se obtiene mayores rendimientos a EtOH ya que hay mayor proporción de etilenglicol en el producto líquido.

En la Figura 8.12 se muestra la conversión de carbono a gas y líquido empleando los catalizadores 28Ni/Al y 41Ni/Al para reformar en fase acuosa dos clases de glicerina, reactivo químico y bio-glicerina. Estudiando por separado cada tipo de alimentación no se aprecia diferencias significativas entre los valores de las distintas conversiones de carbono al aumentar el contenido de níquel del catalizador del 28 al 41%.

Sin embargo, al comparar los dos tipos de alimentación utilizadas se observan grandes diferencias en el compuesto modelo entre la conversión de carbono a gas y a líquido (con valores de 16,9% y 26,7% respectivamente con el catalizador 28Ni/Al), mientras que la bio-glicerina muestra valores muy similares entre ambas conversiones de carbono (valores de 11,9% y 11,1% respectivamente con el catalizador 28Ni/Al), indicando que las impurezas que contiene esta alimentación afecta en mayor medida a los productos

líquidos que sobre los gases que se generan en el proceso, llegando prácticamente a igualarse los valores entre conversiones de carbono al emplear bio-glicerina.

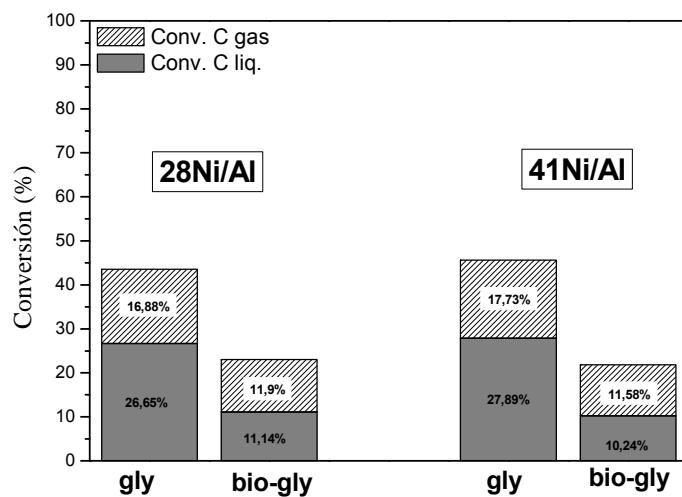


Figura 8.12 Diagrama de barras de la conversión de C a gas y de la conversión de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa empleando catalizadores Ni/Al coprecipitados con dos relaciones Ni/(Ni+Al) distintas.

8.2.2 Influencia del promotor de la fase activa del catalizador Ni/Al-Mg

8.2.2.1 Análisis y discusión sobre los productos gaseosos obtenidos en el proceso

Con el propósito de mejorar la actividad, selectividad y conversión total de la glicerina procedente de una corriente residual de la fabricación de biodiésel, se utilizaron distintos catalizadores Ni/AlMg con promotor de la fase activa como cobalto, platino o estaño. Todos los catalizadores se redujeron durante 1h empleando un flujo de H₂ de 100 cm³ N/min a la temperatura de 650 °C, excepto el catalizador NiPt/AlMg cuya temperatura de reducción fue de 500 °C debido a que la preparación de este catalizador fue a través de la impregnación del Pt sobre el catalizador Ni/AlMg previamente calcinado a 750 °C. En la Tabla 8.5 se resumen las condiciones experimentales empleadas, junto con los resultados globales obtenidos de la fase gas. Además, se realizaron dos réplicas en los experimentos en los que se empleó reactivo químico con los catalizadores Ni/AlMg, NiCo/AlMg y NiPt/AlMg mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

Tabla 8.5 Resultados de la fase gas en el APR de glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Influencia del promotor de la fase activa del catalizador Ni/AlMg. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, W/m_{gly} = 20 g cat. min/ g glicerina, WHSV = 3 h^{-1} y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 29	Bio-gly 5	Gly 32	Bio-gly 6	Gly 35	Bio-gly 7	Gly 36	Bio-gly 8
Catalizador	Ni/AlMg	Ni/AlMg	NiCo	NiCo	NiPt	NiPt	NiSn	NiSn
Conversión de C a gas (%)	21,42±1,29	9,76	19,54±1,53	12,42	23,49±3,32	11,63	2,62	0,95
Composiciones (%mol, libre de N ₂)								
H ₂	36,01±1,49	43,76	41,81±1,75	51,30	43,32±2,56	49,26	53,01	63,77
CO ₂	43,20±0,33	37,98	42,02±0,89	35,62	40,69±0,37	36,24	46,61	34,98
CO	0,35±0,01	0,22	0,54±0,04	0,34	0,14±0,02	0,08	0,00	0,00
CH ₄	19,50±1,15	17,59	14,91±0,76	12,42	14,89±1,87	14,21	0,38	1,25
C ₂ H ₆	0,78±0,04	0,40	0,59±0,06	0,30	0,38±0,27	0,21	0,00	0,00
C ₃ H ₈	0,16±0,01	0,04	0,14±0,02	0,03	0,09±0,07	0,00	0,00	0,00
Selectividad (%)								
H ₂	23,73±1,54	33,12	30,88±1,53	44,86	32,78±3,25	41,57	48,34	75,50
Alcanos	33,07±1,14	32,64	27,93±0,69	26,65	28,19±3,83	28,60	0,81	3,48

En la Tabla 8.5 se puede observar el efecto del promotor de la fase activa del catalizador para los dos tipos de alimentación, glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Todas las conversiones de carbono a gas obtenidas con la bio-glicerina son notablemente inferiores, en torno al 50%, a las alcanzadas con el compuesto modelo. El catalizador modificado con cobalto, es el que mayor conversión de carbono a gas presenta cuando se alimenta bio-glicerina. Además, se observa que el catalizador NiSn muestra valores muy pequeños de conversión de carbono a gas, para ambos tipos de glicerina alimentada, indicando la pobre actividad de este catalizador hacia la fase gas.

La composición de la fase gas muestra que todos los promotores empleados producen un gas con mayor contenido de H₂ y menor contenido en CH₄ que el catalizador de referencia (Ni/AlMg) para ambos tipos de alimentación, si bien la composición del H₂ es considerablemente más elevada utilizando bio-glicerina, especialmente en el caso del catalizador NiSn. Estos resultados corroboran los obtenidos a lo largo de este capítulo mostrando que las impurezas contenidas en la bio-glicerina favorecen la producción de hidrógeno.

Los rendimientos a los principales gases obtenidos en este proceso, Figura 8.13 a 8.16, muestran con mayor detalle la influencia del tipo de promotor utilizado sobre el catalizador Ni/AlMg además del efecto en el tipo de alimentación empleada. En el caso de reformar reactivo químico se observa como los rendimientos tanto a H₂ como a CO₂, CO y CH₄ permanecen estables con el tiempo para todos los catalizadores probados. Analizando los resultados de cada gas individualmente se observa que en el rendimiento a H₂ (Figura

8.13) hay tres tendencias diferentes, las cuales están relacionadas con las reacciones simultáneas que se producen en la fase líquida. El catalizador NiPt es el que mayor rendimiento a hidrógeno genera a lo largo de la reacción, indicando una alta probabilidad de alcanzar elevados rendimientos a 1,2-propanodiol y a metano. Por otro lado, el catalizador NiCo manifiesta un rendimiento a H_2 ligeramente inferior al de referencia (Ni/AlMg), por lo que cabe esperar que los productos líquidos que se obtengan serán muy similares entre ambos catalizadores. Por último, el catalizador NiSn muestra los rendimientos más bajos en todos los gases analizados mostrando su baja actividad.

Al alimentar bio-glicerina se produce la desactivación acusada del catalizador NiPt llegando a alcanzar el rendimiento a hidrógeno obtenido por el catalizador de referencia Ni/AlMg, sugiriendo este hecho que el platino no es un elemento adecuado para actuar como promotor del catalizador en este tipo de alimentaciones, ya que las impurezas que contiene la bio-glicerina (iones K^+ y OH^-) alteran acusadamente la selectividad y la efectividad del catalizador. También se observa como el catalizador NiCo ha mejorado su rendimiento a H_2 con respecto al catalizador de referencia (Ni/AlMg) e incluso al compararlo con el reactivo químico (catalizador NiCo: 0,006 g H_2 /g glicerina reactivo; 0,012 g H_2 /g bio-glicerina), lo que indica que el cobalto actúa como un buen promotor para llevar a cabo la reacción de reformado en fase acuosa de una muestra real de glicerina (bio-glicerina).

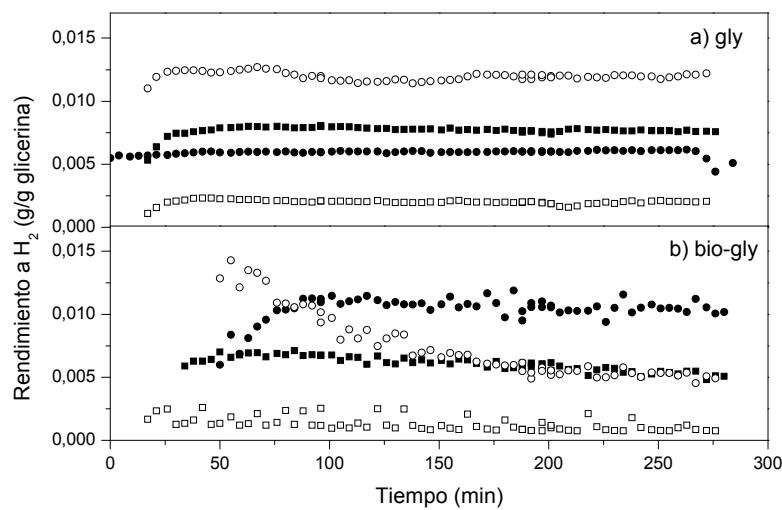


Figura 8.13 Evolución con el tiempo del rendimiento a H_2 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (●) NiCo, (○) NiPt, (□) NiSn.

El rendimiento a CO_2 (Figura 8.14) muestra tendencias similares al rendimiento a H_2 . Así, al alimentar bio-glicerina el catalizador NiPt se desactiva hasta alcanzar los valores obtenidos por el catalizador de referencia (Ni/AlMg) inferiores a los obtenidos por el catalizador NiCo, mostrando que la reacción de intercambio WGS está altamente favorecida por este promotor.

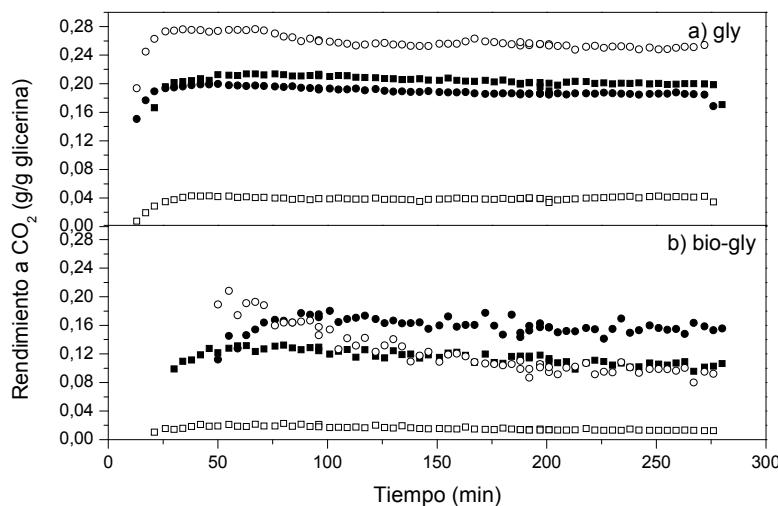


Figura 8.14 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO_2 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (●) NiCo, (○) NiPt, (□) NiSn.

El mayor rendimiento a CH_4 (Figura 8.15), al emplear reactivo químico, se obtuvo con el catalizador NiPt siendo ligeramente superior al alcanzado por el catalizador de referencia (Ni/AlMg). El catalizador NiCo muestra un rendimiento algo inferior al catalizador de referencia, esto unido al menor rendimiento a H_2 y un rendimiento a CO_2 similar por parte de ambos catalizadores, apunta a que el catalizador NiCo favorece las reacciones de metanación, consumiéndose parte del hidrógeno formado mediante la reacción de craqueo catalítico.

Todos los catalizadores, a excepción del catalizador NiSn, presentan rendimientos a CH_4 similares cuando se alimenta bio-glicerina, muy por debajo del obtenido cuando la alimentación se trataba de reactivo químico (catalizador Ni/AlMg: 0,032 g CH_4 /g glicerina reactivo; 0,021 g CH_4 /g bio-glicerina), lo que indica que a pesar de producirse mayor cantidad de hidrógeno en la reacción no se produce de forma tan cuantiosa las metanaciones del CO y del CO_2 como con el reactivo químico. La presencia de impurezas del tipo K^+ y OH^- en este tipo de muestra origina una posible neutralización de los sitios ácidos del soporte permitiendo de este modo, con mayor facilidad, la rotura de los enlaces C-C de la

alimentación (tanto del MeOH, como el HAc y glicerina que componen la bio-glicerina) y así producir mayor cantidad de hidrógeno en el medio de reacción (Snoeck y cols., 2002; Juan-Juan y cols., 2006).

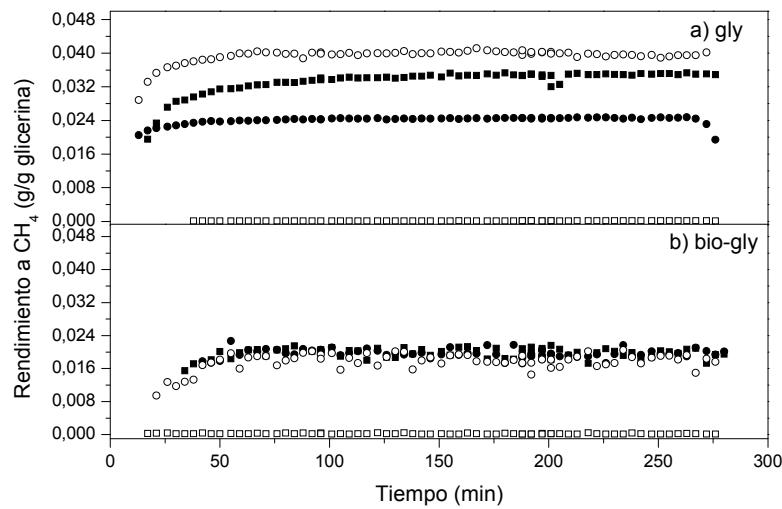


Figura 8.15 Evolución con el tiempo del rendimiento a CH_4 en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (●) NiCo, (○) NiPt, (□) NiSn.

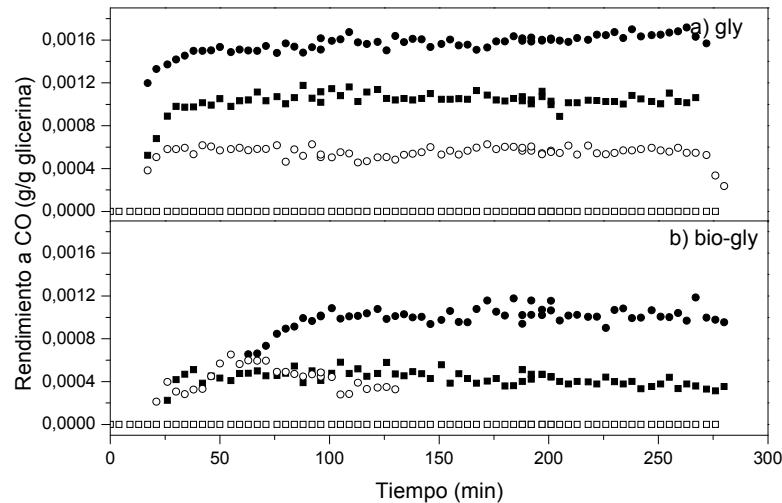


Figura 8.16 Evolución con el tiempo del rendimiento a CO en el reformado en fase acuosa con catalizadores Ni/AlMg al añadir promotores a la fase activa. (■) Ni/AlMg, (●) NiCo, (○) NiPt, (□) NiSn.

Por último, el rendimiento a CO (Figura 8.16) muestra tendencias similares para ambas alimentaciones. Así, los mayores rendimientos a CO se obtienen con el catalizador NiCo, y están seguido por los catalizadores Ni/AlMg, NiPt y NiSn. Sin embargo, los

rendimientos a CO son generalmente mayores cuando se alimenta glicerina reactivo químico.

8.2.2.2 Análisis y discusión sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso

En la Tabla 8.6 se resumen las condiciones experimentales empleadas así como, los resultados globales obtenidos de la fase líquida. Además se realizaron dos réplicas en los experimentos en los que se empleó reactivo químico con los catalizadores Ni/AlMg, NiCo/AlMg y NiPt/AlMg mostrándose la desviación estándar en los resultados obtenidos.

Tabla 8.6 Resultados de la fase líquida en el APR de glicerina reactivo químico y bio-glicerina. Influencia del promotor de la fase activa del catalizador Ni/AlMg. Condiciones experimentales: 227 °C, 33 bar, $W/m_{gly} = 20 \text{ g cat. min/g glicerina}$, $WHSV = 3h^{-1}$, y caudal 1mL/min.

Experimento	Gly 29	Bio-gly 5	Gly 32	Bio-gly 6	Gly 35	Bio-gly 7	Gly 36	Bio-gly 8
Catalizador	Ni/AlMg	Ni/AlMg	NiCo	NiCo	NiPt	NiPt	NiSn	NiSn
Conversión global (%)	56,01±10,19	70,80	50,47±1,90	74,00	64,72±10,13	70,28	37,08	56,81
Conversión glicerina (%)	-	73,81	-	77,71	-	73,78	-	59,67
Conversión MeOH (%)	-	37,06	-	35,45	-	31,66	-	20,94
Conversión HAc (%)	-	66,33	-	58,69	-	63,15	-	65,07
Conversión de C líquidos (%)	27,11±1,13	9,08	25,14±4,80	9,76	26,20±0,87	8,73	17,84	6,40
Selectividad (% base C)								
Acetaldehído	0,72 ± 0,08	1,17	0,96±0,23	1,35	0,30±0,11	0,61	0,39	0,43
Acetona	0,33 ± 0,07	0,50	0,45±0,00	0,62	0,06±0,09	0,34	0,00	0,49
MeOH	3,12 ± 0,25	-	2,49±0,15	-	4,97±1,16	-	0,96	-
EtOH	15,92 ± 1,71	18,28	16,44±0,12	17,88	14,64±1,05	17,10	1,64	2,67
Acetol	9,17 ± 0,74	13,55	11,96±1,99	13,19	4,41±0,16	9,47	39,52	58,50
HAc	0,51 ± 0,08	-	0,46±0,03	-	0,48±0,10	-	0,80	-
Ác. Propano.	0,14 ± 0,07	0,26	0,15±0,04	0,24	0,12±0,03	0,27	0,21	0,38
1,2 propanodiol	43,29 ± 1,20	41,81	41,79±1,93	37,88	43,56±4,37	42,10	48,18	34,32
Etilenglicol	27,82 ± 2,57	24,44	25,29±0,54	28,84	31,47±1,69	30,11	8,30	3,20

La mayor conversión global al reformar el compuesto modelo se obtiene con el catalizador NiPt, siendo alrededor de un 65%, mientras que la conversión más baja se obtiene al utilizar el catalizador NiSn con un 37% aproximadamente. Este último catalizador produce mayoritariamente productos líquidos. Al analizar los valores de conversión global reformando bio-glicerina, se advierte que las diferencias no son tan acusadas entre los catalizadores probados como en el caso del reactivo químico. Pero estos valores de conversión sí son significativamente superiores a los alcanzados por el compuesto modelo (catalizador NiCo: 50,5% compuesto modelo; 74% bio-glicerina). Este hecho se ha observado a lo largo de todo el estudio realizado para esta clase de alimentación

(bio-glicerina), encontrándose las mismas explicaciones que en los análisis de otros parámetros como concentración de glicerina, o la influencia del contenido de níquel del catalizador.

En cuanto a las selectividades calculadas la diferencia más llamativa viene dada por el acetol. La selectividad a acetol es mayor al alimentar bio-glicerina con todos los catalizadores ensayados en este estudio. Destaca el comportamiento del catalizador NiSn, puesto que apenas genera productos gaseosos, pero es capaz de manera muy eficaz de producir la deshidratación de la glicerina, sobre todo de la bio-glicerina, y la posterior reacción de hidrogenación del enlace C-O del acetol en la obtención del producto 1,2-propanodiol. Esto sugiere que o bien la mezcla de los tres compuestos de la bio-glicerina (MeOH, HAc y glicerina) favorece la producción del producto líquido acetol, o por otro lado se encuentra favorecido por la presencia de los iones K^+ y OH^- (ya que su pH es algo más básico que las disoluciones preparadas con reactivo químico) en el medio de reacción.

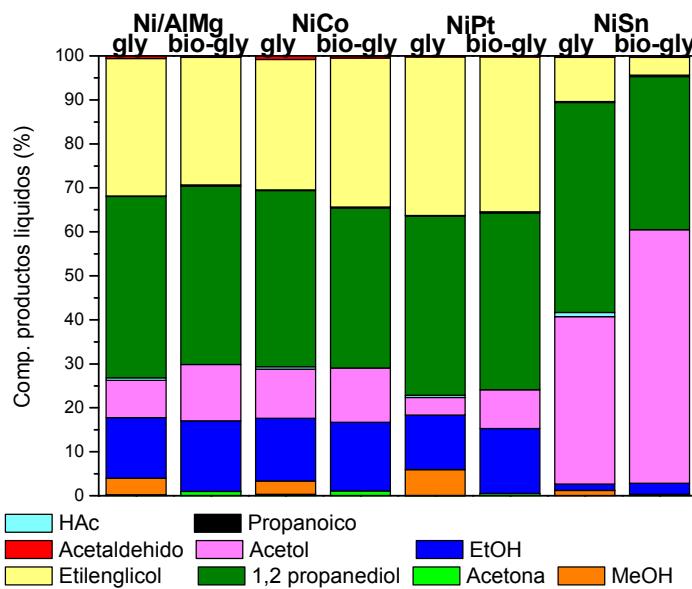


Figura 8.17 Diagrama de barras de la composición de los productos líquidos en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con catalizadores Ni/AlMg coprecipitados añadiendo promotores a la fase activa.

En la Figura 8.17 se representa la composición de los productos líquidos, para todos estos catalizadores, analizando cómo afecta el tipo de glicerina reformada. Las reacciones de reformado o craqueo catalítico que tienen lugar sobre la superficie del catalizador (**ruta I** Esquema 5.1) dan lugar principalmente a la obtención de una molécula de etilenglicol generándose al mismo tiempo los gases H_2 y CO . En esta ruta se observan tres tipos de tendencias con los catalizadores ensayados. En primer lugar, esta reacción se encuentra

ampliamente favorecida con el catalizador NiPt en los dos tipos de glicerina reformada (reactivo químico y bio-glicerina) por lo que, se puede concluir que el platino posee una elevada capacidad de romper los enlaces C-C de este tipo de alimentaciones, si bien se observa cierta desactivación con el tiempo en la obtención de H₂ y CO₂ al emplear bio-glicerina como alimentación, gases que se obtienen a partir de la misma clase de reacción, reformado catalítico. Los catalizadores Ni/AlMg y NiCo muestran una capacidad similar y algo inferior al catalizador NiPt en la obtención del etilenglicol mediante esta ruta, pero el catalizador NiCo cuando reforma bio-glicerina es más estable. Por último, el NiSn es el catalizador con el cual se obtienen los valores más bajos de composición a etilenglicol, lo que indica que la adición de este promotor sobre el catalizador afecta en su capacidad de craquear los enlaces C-C de las glicerinas utilizadas en este estudio.

A través de la reacción de deshidratación de la molécula de glicerina (**ruta II** - esquema 5.9) se produce en primer lugar la formación del producto acetol, molécula intermedia en la obtención de 1,2 propanodiol (**ruta 2.1** Esquema 5.11) mediante una hidrogenación. En la composición de acetol en los productos líquidos recogidos se observan de nuevo tres tendencias. El catalizador NiPt, para los dos tipos de glicerina estudiados presenta muy bajos rendimientos a acetol (0,0093 g/g glicerina; 0,0066 g/g bio-glicerina), pero es capaz de producir elevados rendimientos a 1,2-propanodiol, siendo más bajo el rendimiento al reformar bio-glicerina (0,0942 g/g glicerina; 0,0303 g/g bio-glicerina), demostrándose así que este catalizador es apto para que tenga lugar la reacción de hidrogenación del acetol, siendo capaz de producir el suficiente hidrógeno en el medio de reacción.

El catalizador de referencia (Ni/AlMg) y el catalizador NiCo muestran composiciones a acetol prácticamente idénticas para las dos clases de glicerina utilizadas; sin embargo, los valores del rendimiento sí muestran diferencias más significativas (Ni/AlMg: 0,0200 g/g glicerina; 0,0099 g/g bio-glicerina; NiCo: 0,0238 g/g glicerina; 0,0103 g/g bio-glicerina) observándose como se reduce casi a la mitad este producto en el reformado de bio-glicerina con ambos catalizadores. Esta disminución, como se ha comentado a lo largo de este capítulo, es posiblemente debido a esa basicidad de la disolución de bio-glicerina por la cual se puede ver afectado el soporte del catalizador al producirse la neutralización de los sitios ácidos del mismo (Juan-Juan y cols., 2006). Para estos dos catalizadores los valores de rendimiento para el producto 1,2-propanodiol son muy similares a los obtenidos con el catalizador NiPt (Ni/AlMg: 0,0970 g/g glicerina;

0,0313 g/g bio-glicerina; NiCo: 0,0873 g/g glicerina; 0,0305 g/g bio-glicerina) y al igual que con el resto de productos líquidos los valores son inferiores al reformar bio-glicerina.

Por último, el catalizador NiSn muestra una elevadísima composición tanto para el acetol como para el 1,2-propanodiol, siendo notablemente más alto el valor de rendimiento a acetol para los dos tipos de glicerina que con el resto de los catalizadores estudiados en este apartado (0,0567 g/g glicerina; 0,0300 g/g bio-glicerina), por lo que los sitios activos del catalizador NiSn favorecen la deshidratación de la molécula de glicerina a pesar del bajo valor de conversión de carbono a líquido obtenido por este catalizador. Además, hay que resaltar que este catalizador da lugar a una notable composición de 1,2-propanodiol con altos rendimientos (0,0873 g/g glicerina; 0,0305 g/g bio-glicerina) a pesar de que se trata del catalizador con menor rendimiento a hidrógeno, por lo que es capaz de catalizar las reacciones de hidrogenación del acetol, así como la reacción de deshidratación de la glicerina para la producción de acetol.

Además, otro compuesto mayoritario de la corriente líquida es el EtOH, cómo se refleja en la Esquema 5.5 proviene de la deshidratación/hidrogenación (*ruta 1.2*) de la molécula de etilenglicol. En general, los catalizadores probados en este estudio presentan una composición a EtOH muy similar, excepto el catalizador NiSn cuya composición es muy inferior. Este resultado puede explicarse porque el catalizador NiSn apenas producía la fragmentación de enlaces C-C en la glicerina para obtener etilenglicol, a partir del cual se obtiene el EtOH. Sin embargo, cuando se reforma bio-glicerina la cantidad de EtOH que se produce es mayor que con el compuesto modelo, en principio debido a que se genera mayor cantidad de etilenglicol en la reacción.

En la Figura 8.18 se representa la conversión de carbono a gas y líquidos obtenidos con el catalizador de referencia Ni/AlMg y con los catalizadores NiCo, NiPt y NiSn. Analizando únicamente el compuesto modelo, apenas se observan diferencias en los valores de conversión de carbono a líquidos al añadir promotores como el cobalto y el platino al catalizador de referencia (Ni/AlMg) (25,1; 26,2 y 27,1% respectivamente). El estudio comparativo con la bio-glicerina muestra un acusado descenso en los valores calculados de conversión de carbono a líquidos producidos en el proceso, aunque dichos valores no difieren demasiado entre sí (9,8; 8,7 y 9,1% respectivamente), por lo que se puede concluir que la mezcla de tres compuestos empleada (bio-glicerina) afecta notablemente a la

actividad de los catalizadores empleados en la reacción, así como la presencia de las impurezas contenidas en la disolución alimentada (iones K^+ y OH^-).

Por otro lado, la fase gas que se obtiene en el proceso está favorecida por el reactivo químico y por el platino que junto con el níquel favorece la ruptura del enlace C-C y los gases que se forman de esa ruptura (correspondiendo al 23,5%), siendo los valores para el catalizador de referencia (Ni/AlMg) y el NiCo muy similares (21,4 y 19,5% respectivamente). En el reformado de la bio-glicerina se observa un gran descenso en la cantidad de fase gas obtenida en la reacción, al igual que con la fase líquida analizada y seguramente por los mismos motivos. Finalmente cabe destacar que el catalizador NiSn genera mayoritariamente productos líquidos, sin casi formar gases para ambas alimentaciones de glicerina, por lo que se puede afirmar que es un catalizador altamente selectivo a productos líquidos.

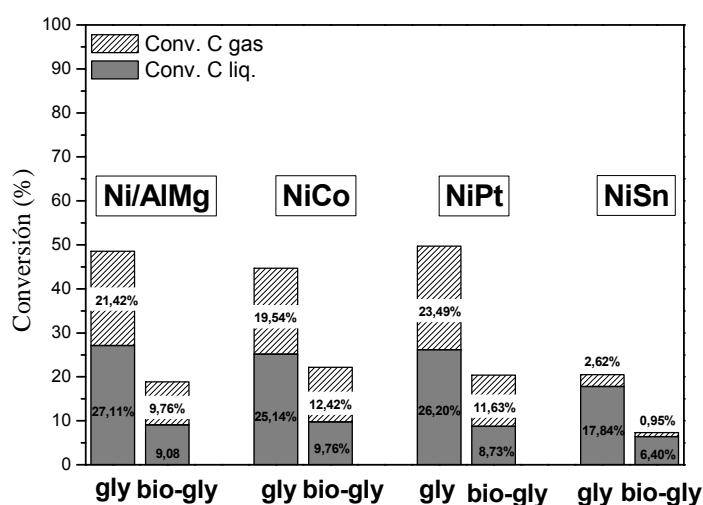


Figura 8.18 Diagrama de barras de la conversión de C a gas y de la conversión de C a líquido en la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con catalizadores Ni/AlMg coprecipitados añadiendo promotores a la fase activa.

8.3 Resumen y discusión

En este capítulo se han presentado los resultados del reformado en fase acuosa (227 °C y 33 bar) de una muestra real de glicerina proveniente de una corriente residual del proceso de fabricación de biodiésel utilizando catalizadores seleccionados de capítulos previos (28Ni/Al, Ni/AlMg, NiCo/AlMg, NiPt/AlMg y NiSn/AlMg). Se ha estudiado la influencia de la concentración de la alimentación (2, 5 y 10% en peso), de la relación

atómica Ni/Al (28Ni/Al y 41Ni/Al) y de la composición del catalizador (Ni/AlMg, NiCo/AlMg, NiPt/AlMg y NiSn/AlMg) sobre la actividad y la selectividad a los productos gaseosos y líquidos obtenidos en la reacción.

El estudio del *contenido de bio-glicerina* alimentada mostró un valor óptimo en el rendimiento a hidrógeno para la concentración del 5%, cuyo valor es similar al obtenido por el compuesto modelo, sin embargo en las concentraciones extremas (2 y 10%) se aprecia un descenso acusado debido probablemente a que las impurezas, principalmente iones OH⁻ y K⁺, afectan a la obtención de H₂ mediante la reacción WGS. Además, los rendimientos a los gases que contienen carbono (CO₂, CO, CH₄, C₂ y C₃) fueron muy inferiores con la bio-glicerina, lo que indica que no se favorecen las reacciones de reformado catalítico, y por tanto, la ruptura de los enlaces C-C de la glicerina. La presencia del K, elemento con características catalíticas, en el medio de reacción disminuye la capacidad de realizar el craqueo catalítico de la glicerina debido a que se produce una disminución de los sitios activos del catalizador, a causa de que el Ni se encuentra recubierto por iones K⁺.

En el análisis de los productos líquidos se observó como el etilenglicol sigue la misma tendencia que en el caso del rendimiento a hidrógeno, obteniéndose un valor máximo con la concentración del 5%, y con las concentraciones extremas valores muy inferiores. Otro producto líquido importante generado en el proceso es el acetol, producto intermedio en la obtención del 1,2-propanodiol. De nuevo, está relacionado con la capacidad del catalizador de romper los enlaces C-C para generar el hidrógeno necesario para obtener dicho producto. Por lo tanto, al comparar el comportamiento con el compuesto modelo se observó una gran similitud en la distribución de estos productos con la concentración del 5%, mientras que los valores límites de la concentración se reduce la composición del 1,2-propanodiol (sobre todo con la concentración del 2%), porque requiere de la presencia de hidrógeno en el medio de reacción, y por el contrario se observan elevadas cantidades de acetol (la reacción de deshidratación de la bio-glicerina sí se encuentra favorecida en estas condiciones) que no es capaz de evolucionar al producto 1,2-propanodiol.

En los estudios realizados con disoluciones de un 5% de bio-glicerina sobre distintos *catalizadores* (Ni/AlMg, NiCo, NiPt y NiSn) y distintas *relaciones Ni/Al* (28 y 41%) se observan unas tendencias comunes entre ellos debido al tipo de alimentación utilizada, produciéndose cambios significativos al compararla con el compuesto modelo.

Generalmente se advierte que la producción de hidrógeno al alimentar bio-glicerina es mayor que con el reactivo químico. Otro resultado obtenido muestra que al aumentar el contenido en níquel (41Ni/Al) el rendimiento a hidrógeno es considerablemente mayor. Por otro lado, los promotores utilizados con este fin muestran como el platino se desactiva alcanzando un rendimiento a hidrógeno similar al catalizador de referencia (Ni/AlMg), indicando que el platino no es un elemento adecuado para actuar como promotor para este tipo de alimentaciones, ya que las impurezas que contiene la bio-glicerina (iones K^+ y OH^-) alteran acusadamente la selectividad y la efectividad del catalizador. Sin embargo, el catalizador NiCo incrementa su rendimiento a hidrógeno con respecto al reactivo químico (0,006 g H_2 /g glicerina reactivo; 0,012 g H_2 / g bio-glicerina), por lo que el cobalto es un buen promotor para reformar bio-glicerina. Al contrario que en el rendimiento a H_2 , este tipo de muestra real y las impurezas contenidas en ella, no favorece el reformado catalítico, ni la ruptura de los enlaces C-C, y a pesar de obtenerse mayores cantidades de hidrógeno, éste no se consume en reacciones de hidrogenación para dar lugar a otros productos como CH_4 o el 1,2-propanodiol en tanta proporción como el reactivo químico.

En el análisis de los principales productos líquidos se observó que para un mismo contenido de níquel en el catalizador, el rendimiento a 1,2-propanodiol es bastante inferior cuando se reforma bio-glicerina (catalizador 41Ni/Al: 0,0912 g/g glicerina; 0,0287 g/g bio-glicerina), así como para el etilenglicol (catalizador 41Ni/Al: 0,0936 g/g glicerina; 0,0383 g/g bio-glicerina). Por el contrario, la distribución de los productos líquidos es muy similar para este catalizador comparando las dos clases de glicerina utilizadas, pudiendo concluir que la mezcla contenida en la bio-glicerina (MeOH, HAc, iones K^+ , OH^-) influye en los rendimientos a cada producto pero no altera la composición de los productos obtenidos.

El reformado catalítico se encuentra favorecido por el catalizador NiPt indicando que el platino posee una alta capacidad de romper enlaces C-C y por tanto elevados rendimientos a hidrógeno. Los catalizadores de referencia (Ni/AlMg) y el NiCo muestran un comportamiento muy similar entre sí y algo inferior al NiPt, y por último el catalizador NiSn apenas tiene capacidad para producir etilenglicol, por lo que la cantidad de hidrógeno que se forme será muy inferior al resto de los catalizadores probados. El comportamiento más reseñable en la reacción de deshidratación (**ruta II** Esquema 5.9) para obtener acetol se obtuvo con el catalizador NiSn, con el cual se obtuvo un cuantioso rendimiento para ambas clases de alimentación (0,0567 g/g glicerina; 0,0300 g/g bio-glicerina) en comparación con el resto de catalizadores ensayados (catalizador NiPt: 0,0097 g/g glicerina; 0,0066 g/g bio-

glicerina). El estaño ha demostrado ser un buen catalizador en la reacción de deshidratación de ambas clases de alimentación, ya que posee una actividad muy pequeña en hidrogenar enlaces C-C, siendo además un eficiente promotor en las reacciones de hidrogenación de los enlaces C-O, por lo que los sitios activos de este catalizador favorecen la deshidratación de la glicerina, y a pesar del bajo rendimiento a hidrógeno, es capaz de hidrogenar en gran proporción el acetol producido para obtener 1,2-propanodiol.

En todos los estudios realizados con bio-glicerina se ha alcanzado conversiones globales mayores que al emplear el compuesto modelo, sin embargo los rendimientos a productos gaseosos como líquidos son inferiores, lo que probablemente indica que se obtienen otros productos no identificados en los análisis de líquidos y gases debido a las impurezas contenidas en la muestra real, como son los iones OH^- y K^+ o a la variación de pH de la disolución alimentada, pudiendo producirse otras reacciones o rutas no descritas. También pudiera ser debido a la formación de mayor cantidad de coque sobre el lecho catalítico.

CAPÍTULO 9

Resumen y conclusiones

9.1 Resumen.....	327
9.2 Conclusiones	333

9. RESUMEN Y CONCLUSIONES

9.1 Resumen

Las políticas llevadas a cabo en los últimos años por gobiernos de numerosos países de la Unión Europea, han fomentado el uso y la producción a escala industrial de biocombustibles, tales como el bio-etanol y el biodiésel, promoviéndolo mediante apoyo financiero como estrategia para apoyar el uso de energías renovables. Actualmente el principal problema en la producción de biodiésel es su elevado coste de fabricación, debido principalmente al precio de las materias primas. La fabricación de biodiésel de una manera sostenible, requiere la optimización de su proceso de producción y un aumento en la utilización de la glicerina generada como subproducto en el proceso. Desde el punto de vista de la integración de procesos, la conversión de la glicerina es una posibilidad atractiva, barata y altamente disponible para la producción de hidrógeno y otros productos químicos.

El trabajo que se presenta en esta Tesis se centra en el reformado en fase acuosa de glicerina, subproducto de la reacción de transesterificación. Dado que mediante APR se obtienen dos corrientes, una gaseosa y otra líquida, se ha propuesto un mecanismo de reacción donde se incluyen los productos primarios y secundarios detectados, así como los principales intermedios de reacción, observándose dos tipos de rutas principalmente: la fragmentación de los enlaces C-C por descarbonilación, y la ruptura del enlace C-O mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación. Para ello, se han realizado experimentos de APR con glicerina y otros productos líquidos detectados en los análisis (etilenglicol, acetol, 1,2-propanodiol y ácido acético) para conocer su conversión y composición de los productos formados en fase gas y fase líquida.

Como consecuencia de este mecanismo se produce la necesidad de encontrar un catalizador que posea una elevada actividad en hidrogenar enlaces C=O y C=C, así como de favorecer la deshidratación de los grupos alcoholes, y evitar en lo posible una elevada rotura de enlaces C-C. A lo largo de este trabajo, se han desarrollado catalizadores que permiten obtener compuestos de interés industrial a partir de la transformación de la glicerina mediante APR. La investigación ha estado enfocada en el empleo de catalizadores de níquel por ser efectivos en diversos procesos de reformado, por su disponibilidad y su precio relativamente económico. Estos catalizadores deben poseer una elevada actividad para que tenga lugar la reacción de intercambio (WGS), obteniéndose de esta forma el hidrógeno necesario para producirse las correspondientes reacciones de deshidratación/hidrogenación

en las que se ven involucrados los productos químicos que se obtienen en la fase líquida. El desarrollo de los catalizadores ha constituido uno de los principales objetivos de este trabajo, junto con el estudio de diversos factores sobre el rendimiento del catalizador. Se ha estudiado la presión del sistema de 27 a 39 bar, siendo en todos ellos la temperatura de reacción de 227 °C, alimentando una disolución de glicerina del 5% en peso. La temperatura de reacción se ha variado de 222 a 239 °C, empleando una presión de 33 bar y una disolución de glicerina del 5% en peso. La concentración de glicerina se ha estudiado variándola del 2 al 15% en peso empleando una temperatura de reacción de 227 °C y una presión de 33 bar. La velocidad espacial se ha variado de 5 a 40 g cat min/g orgánico y el caudal de alimentación de 0,5 a 3 mL/min, empleándose el catalizador 28% Ni, una temperatura de reacción de 227 °C, una presión en el sistema de 33 bar y una alimentación de glicerina al 5% en peso.

En particular, se ha hecho hincapié en el estudio del efecto del contenido de Ni utilizando catalizadores Ni/Al coprecipitados y la temperatura empleada en la calcinación de dichos catalizadores, constituyendo una parte importante del estudio en la conversión de carbono en gas y en los rendimientos de los productos líquidos obtenidos. La fragmentación de los enlaces C-C tienen lugar en los sitios activos del metal del catalizador; mientras que la rotura de los enlaces C-O se produce principalmente a través de una reacción de deshidratación, en la cual intervienen tanto los sitios ácidos del soporte, como el metal del catalizador. Por esta razón el catalizador Ni/Al coprecipitado fue modificado con magnesio, lantano y titanio. Además, se prepararon catalizadores de níquel por impregnación con distintos tipos de soportes (Al_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2) con la finalidad de conocer como afecta sobre los productos obtenidos en el proceso.

Por otro lado, se añadieron promotores al catalizador Ni/AlMg (Co, Cu, Ce, Pt y Sn) con la finalidad de mejorar la conversión global del proceso y la selectividad hacia los productos líquidos que se obtienen. El catalizador NiCu es el que mayor capacidad de conversión a productos líquidos posee. En general, el cobre ha demostrado ser un buen catalizador en las reacciones de hidrogenación de alcoholes, debido a su baja actividad hidrogenolítica de los enlaces C-C y por ser un eficiente catalizador en las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de los enlaces C-O. La utilización de metales o aleaciones adecuadas puede ser la clave para lograr una mayor actividad en la reacción de deshidratación/hidrogenación. En este sentido con el catalizador NiSn se obtuvieron resultados prometedores, siendo capaz de generar una gran proporción de enlaces C-O

rotos, así como una elevada cantidad de reacciones de hidrogenación, a pesar de su bajo rendimiento a hidrógeno, generando a su vez pocas fragmentaciones de enlaces C-C. El catalizador NiCo ha mostrado buenos resultados al emplearse en el APR de bio-glicerina con respecto al reactivo químico, incrementándose el rendimiento a hidrógeno, mientras que el catalizador NiPt se desactiva alcanzando un rendimiento a hidrógeno similar al catalizador de referencia (Ni/AlMg), por lo que el platino no es un promotor adecuado para este tipo de alimentaciones.

Los catalizadores Ni/Al se prepararon por coprecipitación por incremento de pH. Este método se eligió por la combinación entre la actividad mostrada y la gran estabilidad que poseen. Esa gran estabilidad frente a la sinterización es debida a la alta dispersión metálica y al pequeño tamaño de los cristales que se obtienen, lo cual es como consecuencia de la formación de estructuras de tipo hidrotalcita en el precursor hidratado. Estas estructuras proporcionan una mezcla ideal de los componentes del catalizador a escala atómica, mientras que la calcinación provee al catalizador de una superficie específica elevada en óxido mixto de composición variable entre NiO y la espinela NiAl₂O₄. Inicialmente, se estudiaron los catalizadores Ni/Al con contenidos del 15, 28, 41 y 54% en Ni expresado como el % atómico relativo de Ni, Ni/(Ni+Al). El catalizador 28% de Ni mostró ser estable sin desactivarse a lo largo de la reacción y mantener una relación de fragmentación entre los enlaces C-C y los C-O adecuada para el proceso. Por este motivo, el contenido en Ni del 28% se seleccionó para preparar los catalizadores modificados con Mg, La y Ti.

Los precursores hidratados son calcinados descomponiéndose térmicamente en una mezcla de óxidos metálicos dando lugar al precursor calcinado. La temperatura de calcinación influye en las propiedades del catalizador, y en la proporción de las fases de NiO y NiAl₂O₄, así como en la superficie específica y en el tamaño de los poros. La calcinación se llevó a cabo a dos temperaturas, 750 y 500 °C, durante 3 h. La conversión de carbono a gas es mayor en los catalizadores calcinados a 750 °C si se trabaja con contenidos de Ni del 15 y 28%. Sin embargo, los catalizadores con contenidos de Ni del 41 y 54% tienen conversiones de carbono a gas mayores al emplear la temperatura de calcinación de 500 °C, aunque por el contrario sufren desactivación con el tiempo. Por tanto, se ha empleado la temperatura de calcinación de 750 °C para los catalizadores preparados por coprecipitación, si bien hubo alguna modificación para el catalizador NiPt/AlMg que se calcinó a 500 °C debido a las características del platino.

Posteriormente, los precursores calcinados son sometidos a un proceso de reducción donde el catalizador se activa. En esta etapa los óxidos del metal del precursor calcinado se convierten en metal por medio del agente reductor. La reducción se realizó *in situ* con el fin de evitar la oxidación del Ni por la presencia de aire. Los catalizadores coprecipitados se redujeron a 650 °C en la mayoría de los casos, durante 1 h con un flujo de hidrógeno de 100 cm³ N/min.

La caracterización de los catalizadores se realizó tanto con los precursores calcinados como con muestras de catalizadores después de ser utilizados en APR. El análisis elemental de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). En general, las relaciones atómicas relativas Ni/(Ni+Al), Ni/(Ni+Al+M) y Ni/(Ni+Al+M+X) muestran una gran similitud entre los valores teóricos y los experimentales, si bien los catalizadores Ni/AlTi y NiSn/AlMg presentan contenidos en Ni considerablemente menores al valor teórico debido probablemente al empleo de otro anión en las sales utilizadas en la preparación, ya que en estos dos catalizadores se usaron sales de cloruro en vez de nitrato como en el resto.

Los análisis de difracción de rayos X de los precursores calcinados presentan en la mayoría de casos picos anchos y asimétricos, si bien alguno de los catalizadores preparados por impregnación son bastante cristalinos con picos estrechos como en el caso de los catalizadores Ni/MgO y Ni/TiO₂. Los catalizadores Ni/Al coprecipitados al aumentar el contenido en níquel aumenta la presencia de la fase NiO así como la cristalinidad de las muestras; mientras que en lo que respecta a la temperatura de calcinación, al aumentar ésta de 500 a 750 °C aumenta la cristalinidad de la muestra. El aumento de la temperatura de calcinación implica un aumento de la fase de espinela NiAl₂O₄, la formación de esta fase también está favorecida en condiciones de bajo contenido en níquel. La fase NiAl₂O₄ se ve afectada por la incorporación del magnesio con un aumento de la intensidad de estos picos. En el catalizador Ni/AlLa no se puede asegurar la presencia de otras fases que no sean NiO y NiAl₂O₄, tanto la fase del óxido mixto La₂NiO₄ como la del óxido La₂O₃ no se puede garantizar su presencia debido a los picos tan anchos obtenidos. Los catalizadores NiCo/AlMg y NiCu/AlMg muestran difractogramas muy similares al obtenido para el catalizador Ni/AlMg. No se puede asegurar la presencia de otras fases distintas a NiO, MgO, NiAl₂O₄ y MgAl₂O₄ para estos dos catalizadores. La fase Co₃O₄ aparece a las mismas

intensidades que la fase CoAl_2O_4 además de a una intensidad de 19° y 45° que coincide con las fases de espinela de níquel y magnesio.

Las medidas de adsorción de nitrógeno permitieron determinar la superficie específica, así como la distribución del tamaño de poro de los precursores calcinados. Las formas de las isotermas confirmaron la naturaleza mesoporosa de casi todos los catalizadores con excepciones para los catalizadores coprecipitados Ni/AlTi y NiCe/AlMg y los catalizadores impregnados Ni/MgO y Ni/TiO_2 . Las medidas en los catalizadores Ni/Al coprecipitados ponen de manifiesto como disminuye la superficie específica cuando la temperatura de calcinación aumenta de 500 a 750 $^\circ\text{C}$. Al aumentar el contenido en Ni esta pérdida es menor, lo que se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos a partir del análisis XRD y el aumento que muestra la fase NiO . Al añadir modificadores al soporte del catalizador 28Ni/Al , y promotores al catalizador Ni/AlMg se observa que la superficie específica disminuye en mayor o menor grado dependiendo del tipo y de la naturaleza de los metales empleados.

La capacidad de reducir los precursores calcinados se estudió por medio del análisis de reducción a temperatura programada (TPR). En los catalizadores Ni/Al coprecipitados se observan dos picos en los perfiles de TPR. En el intervalo entre 200 y 400 $^\circ\text{C}$ aparecen los picos que indican la presencia de la fase NiO de interacción débil con el soporte. Los picos máximos que aparecen en un intervalo de temperaturas entre 600 - 800 $^\circ\text{C}$ indican la presencia de la fase NiAl_2O_4 más difícil de reducir que la fase NiO debido a su fuerte interacción con el soporte. El aumento en la temperatura de calcinación provoca un incremento en la formación de la fase NiAl_2O_4 . El catalizador Ni/AlMg muestra el máximo a 705 $^\circ\text{C}$, donde se reduce la fase de la espinela de níquel pero aparece un hombro a mayor temperatura, indicando la formación de MgAl_2O_4 . El catalizador Ni/AlLa presenta un único pico con el máximo a una temperatura aproximada de 685 $^\circ\text{C}$ indicando la existencia de un único tipo de especie reducida en el sólido, lo que significa que el Ni se encuentra altamente disperso en la fase de la espinela de níquel, sin formarse nuevas especies de níquel por la adición de lantano. El catalizador NiCu/AlMg muestra dos picos principales, el primero a una temperatura de 320 $^\circ\text{C}$, más desplazado y con mayor consumo de hidrógeno que en el caso de los catalizadores Ni/AlMg y NiCo/AlMg , lo que indica que parte de ese pico puede corresponder a la fase NiO libre, con muy poca interacción con el soporte, y parte puede corresponder con la reducción del óxido de cobre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$), lo que sugiere que este

catalizador contiene cierta cantidad de CuO pero que no fue detectada por XRD debido a la baja concentración.

El reformado en fase acuosa de la glicerina reactivo químico como de la bio-glicerina obtenida tras la reacción de transesterificación en la obtención de biodiésel se realizó en una instalación a microescala con reactor de acero inoxidable, la cual opera a presión y en continuo. De esta manera se requiere menor cantidad de catalizador que en otras instalaciones, facilitando el seguimiento del comportamiento de los catalizadores, así como mantener un adecuado control de las variables operacionales del proceso. El lecho catalítico consta de arena y catalizador con un tamaño de partícula entre 160-320 μm y se recoge al finalizar la reacción para realizar la correspondiente caracterización de los catalizadores. El flujo de gases de entrada es ascendente utilizándose H_2 para el proceso de reducción y N_2 para conseguir presión en toda la instalación. La alimentación se introduce al reactor por medio de una bomba de HPLC, una vez sale del reactor se deriva hacia el separador líquido/gas donde se generan dos corrientes una líquida y otra gaseosa. Esta última se dirige hacia el Micro-GC para ser analizada, mientras que la corriente líquida se recoge para ser analizada con el GC-FID.

La bio-glicerina es el producto obtenido tras la purificación de la glicerina subproducto de la fabricación de biodiésel mediante transesterificación. Para llevar a cabo una comparación entre el comportamiento de la glicerina reactivo químico y la bio-glicerina en el proceso de APR fue necesaria la realización de una tanda de reacciones de transesterificación de aceite de girasol para obtener la cantidad necesaria de glicerina subproducto. Esta glicerina contiene muchas impurezas como ésteres metílicos, metanol, agua y compuestos inorgánicos entre otros. Para la valorización de este subproducto mediante el reformado en fase acuosa, se ha sometido a una etapa de purificación que incluye: neutralización, evaporación y centrifugación.

Una vez obtenida la bio-glicerina necesaria se ha estudiado la influencia de la concentración variando este factor entre el 2 y el 10 % en peso de los dos tipos de glicerina alimentada, reactivo químico y bio-glicerina, usando el catalizador 28Ni/Al. También se ha estudiado el contenido de níquel del catalizador coprecipitado empleando una temperatura de 227 °C y una presión de 33 bar. Por último, con esta alimentación se ha estudiado el efecto del catalizador sobre la modificación de la fase activa del catalizador Ni/AlMg con Co, Pt y Sn. Todos estos experimentos se han realizado empleando una temperatura de

reacción de 227 °C, una presión de 33 bar, una relación W/m de 20 g cat. min/g glicerina y un caudal de alimentación de 1 mL/min.

9.2 Conclusiones

Las principales conclusiones que se deducen como resultado de la finalización de este trabajo son los siguientes:

- El mecanismo en APR de un compuesto oxigenado consta de dos tipos principales de rutas. En una interviene la fragmentación de los enlaces C-C, que puede tener lugar por dos tipos de rutas distintas. Una de ellas es el reformado catalítico o descarbonilación, obteniéndose alcoholes de menor tamaño (etilenglicol, etanol, metanol) así como productos gaseosos (H₂ y CO₂ principalmente). La otra vía se puede plantear mediante una reacción retro-aldólica, donde los productos principales que se obtienen son fundamentalmente formaldehído y acetaldehído, siendo esta ruta es la menos probable. La rotura de los enlaces C-O se produce principalmente a través de una reacción de deshidratación, obteniéndose otros productos químicos como el acetol. Esta vía puede evolucionar hacia otro tipo de reacciones como la hidrogenación de enlaces C=O donde se obtiene principalmente 1,2-propanodiol o de los enlaces C=C donde se produce propano.
- La variación de la presión (27-39 bar) a temperatura constante, 227 °C, muestra como la conversión global de glicerina aumenta al incrementar la presión del sistema (27 bar: 41,7%; 39 bar: 64,9%). Al aumentar la presión, la reacción WGS y la metanación del CO resultan favorecidas descendiendo la cantidad de H₂ y CO producido e incrementándose el CO₂ y el CH₄. Sin embargo, este factor no afecta en la composición de los productos líquidos. El único producto de la corriente líquida que se ve afectada por la presión es el etilenglicol aumentando su rendimiento conforme se incrementa la presión, lo que indica que favorece la fragmentación de los enlaces C-C.
- La temperatura de reacción a la presión constante de 33 bar (222-237 °C) muestra que la conversión global de glicerina aumenta al incrementar la temperatura de reacción (222 °C: 48,8%; 237 °C: 65,0%). Con altas temperaturas se obtiene un gas con mayor contenido en H₂ y menor contenido en CH₄, ya que en estas

circunstancias el H₂ no se consume en reacciones de metanación siendo termodinámicamente más favorable. La distribución de los productos líquidos apenas se encuentra influenciada por la temperatura de trabajo, si bien cabe destacar la disminución en la composición de 1,2-propanodiol con el aumento de la temperatura.

- El estudio de la concentración de glicerina (2-15%) muestra como la conversión global de la glicerina aumenta con la concentración de glicerina alimentada (2%gly: 43,4%; 5%gly: 55,6%; 10%gly: 65,2%; 15%gly: 68,2%) debido principalmente al considerable incremento en la producción de líquidos obtenidos, ya que los productos gaseosos se ven reducidos al elevar el contenido de glicerina por encima del 10%. A mayores concentraciones de glicerina se favorece las reacciones de deshidratación/hidrogenación obteniéndose grandes cantidades de 1,2-propanodiol y de etanol.
- En el estudio del caudal de la alimentación (0,5-3 mL/min) la conversión de carbono a gas y líquidos aumenta al incrementar el caudal desde 0,5 hasta 2 mL/min, disminuyendo los valores en ambas conversiones al elevar el caudal hasta los 3 mL/min. Estos resultados muestran el control de transferencia de materia en el exterior de las partículas del catalizador hasta un caudal de 2 mL/min y para caudales mayores ya se observa el efecto de disminuir el tiempo de residencia. La distribución de los líquidos también se ve influenciada, a bajos tiempos de residencia disminuye la composición de 1,2-propanodiol y aumenta la del acetol, mientras que la fragmentación de enlaces C-C disminuye.
- En el estudio de la relación masa catalizador/ caudal glicerina (W/m) en el intervalo comprendido entre 5-40 g cat. min/g glicerina se observa como la conversión global de la glicerina presenta un crecimiento continuo conforme se incrementa la relación W/m. Se alcanza un valor de conversión global de glicerina del 72% para la relación W/m = 40 g cat min/ g glicerina. El contenido de H₂ en el gas disminuye mientras que el CH₄ se incrementa al aumentar la relación W/m. A medida que se aumenta la cantidad del catalizador en el lecho, más superficie disponible hay para que tenga lugar la hidrogenación a 1,2-propanodiol. Sin embargo, como la velocidad espacial disminuye, el catalizador en exceso además de promover la hidrogenación del 1,2-

propanodiol también lo hace del etilenglicol a alcoholes inferiores (EtOH y MeOH) y gases (CH₄, C₂H₆ y C₃H₈).

- La utilización de catalizadores con bajos contenidos en níquel proporciona altos contenidos en H₂ y CO₂; mientras que al aumentar el contenido en níquel se obtienen altos rendimientos a CH₄. La obtención de 1,2 propanodiol se encuentra favorecida empleando catalizadores con pequeños contenidos en níquel y empleando temperaturas de calcinación moderadas. Al comparar las dos temperaturas de calcinación se observa que al aumentar el contenido en níquel por encima del 15% los catalizadores calcinados a 500 °C muestran mayores conversiones globales de glicerina.
- Se realizó un análisis de XRD del catalizador 54Ni/Al calcinado a 500 y 750 °C, observándose la presencia de una nueva fase, la bohemita (AlO(OH)). La bohemita puede ser la causa de la desactivación del catalizador, mediante un análisis TGA se observó que el catalizador calcinado a 500 °C experimenta una pérdida de masa total del 12,4%, mientras que la pérdida es menor, un 8,7%, en el caso de la calcinación a 750 °C. El análisis de ICP del producto líquido detectó la presencia tanto de níquel como de aluminio, lo que indica la pérdida de parte del catalizador en el proceso.
- Con el catalizador Ni/AlMg se observó como el contenido en CH₄ aumentó mientras que el rendimiento a CO descendió con respecto al catalizador 28Ni/Al, además es el que mayores rendimientos a H₂ produce, favoreciéndose la fragmentación de enlaces C-C. El catalizador Ni/AlLa presenta un mayor contenido en CO₂ y menor contenido en H₂ que el catalizador de referencia 28Ni/Al. Este catalizador alcanza la mayor conversión total de glicerina (72%), y la mayor conversión de carbono a productos líquidos (37%) a pesar del menor rendimiento a hidrógeno. El titanio pese a su baja conversión global (18%), es capaz de transformar prácticamente todo a productos líquidos, sin casi generar productos gaseosos. El catalizador Ni/AlTi produce un líquido con elevado contenido en acetol, de alrededor del 77%, pero no produce la cantidad necesaria de hidrógeno para transformarlo en 1,2 propanodiol.

- Los catalizadores NiPt y NiCu presentan los mayores rendimientos a hidrógeno, superiores al rendimiento del catalizador Ni/AlMg, por lo que también son los catalizadores más activos en las reacciones de hidrogenación para generar productos como 1,2 propanodiol y CH₄. El rendimiento a metano es superior empleando el catalizador NiPt; mientras que el catalizador NiCu muestra una elevada selectividad a 1,2-propanodiol, lo que sugiere que el mecanismo preferente para el catalizador NiPt es romper el enlace C-C favoreciendo las reacciones en la fase gas. Por el contrario, el catalizador NiCu es capaz de hidrogenar dobles enlaces C=C y C=O. Los catalizadores NiCe y NiSn son los que dan lugar a un menor rendimiento a gases, y además la obtención de acetol está altamente favorecida mostrando que son capaces de convertir la glicerina de una manera muy selectiva a productos líquidos. El catalizador NiSn presenta una alta selectividad a 1,2-propanodiol, mientras que el catalizador NiCe no es tan selectivo en la reacción de hidrogenación del acetol y favorece más las reacciones de metanación.
- La conversión de carbono a gas es pequeña al utilizar catalizadores impregnados, excepto para el catalizador Pt/Al₂O₃. Entre los distintos soportes empleados, se observa que el MgO es el que proporciona un rendimiento ligeramente mayor a hidrógeno que el resto de soportes y mayor conversión global de glicerina. El catalizador Pt/Al₂O₃ da lugar a una conversión global muy elevada acercándose al valor obtenido por el catalizador coprecipitado NiPt. Los catalizadores impregnados debido a sus bajos rendimientos a hidrógeno no son capaces de hidrogenar la molécula de acetol. Al no poder producirse la hidrogenación del acetol éste deriva a otras reacciones dando lugar a productos como acetaldehído y ácido propanoico, éste último muy favorecido por el catalizador Pt/Al₂O₃. Debido a la baja de actividad estos catalizadores no son apropiados para este proceso.
- La caracterización de los catalizadores impregnados después de la reacción muestra como los soportes sufren modificaciones estructurales debido a las condiciones empleadas en el proceso. En el soporte γ -Al₂O₃ se produce un cambio de fase dando lugar a bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$). Al emplear MgO como soporte se ha observado que además de producirse la adsorción de agua, también el CO₂ disuelto en ella es capaz de ser adsorbido por este soporte, creando dos nuevas fases la brucita ($\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg(OH)}_2$) y el carbonato de magnesio ($\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$). El soporte La₂O₃ también muestra un cambio de estructura dando lugar a

las formas oxi-hidróxido de lantano ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LaOOH}$) e hidróxido de lantano ($\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La(OH)}_3$).

- El contenido de bio-glicerina alimentada tiene un valor óptimo en el rendimiento a hidrógeno para la concentración del 5%, cuyo valor es similar al obtenido por el compuesto modelo, sin embargo las impurezas, principalmente iones OH^- y K^+ , afectan a la obtención de H_2 mediante la reacción WGS. Además, los rendimientos a los gases que contienen carbono (CO_2 , CO , CH_4 , C_2 y C_3) fueron muy inferiores con la bio-glicerina. La presencia del K en el medio de reacción disminuye la capacidad de realizar el craqueo catalítico de la glicerina debido a que se produce una disminución de los sitios activos del catalizador, a causa de que el Ni se encuentra recubierto por iones K^+ . La reacción de deshidratación de la bio-glicerina sí se encuentra favorecida en estas condiciones, obteniéndose elevadas cantidades de acetol. Como consecuencia del poco hidrógeno en el medio de reacción poco 1,2-propanodiol se genera. Los promotores utilizados muestran como el platino se desactiva alcanzando un rendimiento a hidrógeno similar al catalizador Ni/AlMg. El catalizador NiCo incrementa su rendimiento a hidrógeno con respecto al reactivo químico (0,006 g H_2 /g glicerina reactivo; 0,012 g H_2 / g bio-glicerina), por lo que el cobalto es un buen promotor para reformar bio-glicerina. El estaño ha demostrado ser un buen promotor en la reacción de deshidratación de ambas clases de alimentación, posee una actividad muy pequeña para hidrogenar enlaces C-C, siendo además eficiente en las reacciones de hidrogenación de los enlaces C-O, y a pesar del bajo rendimiento a hidrógeno, es capaz de hidrogenar el acetol para obtener 1,2-propanodiol.

CAPÍTULO 10

Bibliografía

10. BIBLIOGRAFÍA

- **Ábreo J.**, *Características y aplicación del sólido obtenido mediante pirólisis de fangos de EDAR*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2010**.
- **Adhikari S., Fernando S.D., Haryanto A.**, *Hydrogen production from glycerol: An update*, Energy Convers. Manage., 50, 2600-2604, **2009**.
- **Ahmed S., Krumpelt M.**, *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*, Int. J. Hydrogen Energy, 26, 291-301, **2001**.
- **Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M.**, *Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure*, Appl. Catal. A: Gen., 371, 60-66, **2009**.
- **Al-Sheeha H., Marafi M., Stanislaus A.**, *Reclamation of alumina as boehmite from an alumina-supported spent catalyst*, Int. J. Miner. Process., 88, 59–64, **2008**.
- **Al-Ubaid A., Wolf E. E.**, *Steam reforming of methane on reduced non stoichiometric nickel aluminate catalyst*, Appl. Catal., 40, 73-85, **1988**.
- **Alzamora L.E., Ross J.H.R., Kruissing E.C., Van Reijen L.L.**, *Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanacion at high temperature*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77, 665-681, **1981**.
- **Anderson J.A., Fernández García M.**, *Supported metals in catalysis*, Series editor Graham J. Hutchings, **2005**.
- **Arauzo J.**, *Cinética de la descomposición térmica de materiales lignocelulósicos. Influencia de las condiciones de operación*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1986**.
- **Arauzo J., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S.**, *A new catalyst for the catalytic gasification of biomass*, Energy Fuels, 8, 1192-1196, **1994a**.

- Arauzo J., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., *New catalyst for the fluid bed catalytic gasification of biomass*, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Ed.: A.V. Bridgwater, Blackie Academic & Professional, London, 1, 201-215, **1994b**.
- Arauzo J., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., *Catalytic pyrogasification of biomass. Evaluation of modified nickel catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 67-75, **1997**.
- Ashok J., Subrahmanyam M., Venugopal A., *Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2704-2713, **2008**.
- Authayanun S., Arpornwichanop A., Paengjuntuek W., Assabumrungrat S., *Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 6617-6623, **2010**.
- Ayoub M., Abdullah A.Z., *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*, *Renew. Sust. Energy Rev.* 16, 2671-2686, **2012**.
- Aznar M., *Estudio de la gasificación con aire de lecho fluidizado de lodos procedentes de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2010**.
- Bangala D.N., Abatzoglou N., Chornet E., *Steam reforming of naphtalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂ and La₂O₃*, *AIChE*, 44, 927-936, **1998**.
- Barbelli M.L., Santori G.F., Nichio N.N., *Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt-Sn catalysts*, *Bioresour. Technol.*, 111, 500-503, **2012**.
- Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J.M., Vanhove C., Bancquart S., *Catalysis and fine chemistry*, *Catal. Today*, 75, 177-181, **2002**.

- **Basagiannis A.C., Verykios X.E.**, *Reforming reactions of acetic acid for hydrogen production*, Appl. Catal. A: Gen., 308, 182-193, **2006**.
- **Bayraktar O., Kugler E.L.**, *Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation*, Appl. Catal A: General, 233, 197-213, **2002**.
- **Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Linder F.**, *Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol*, Green Chem., 10, 13-30, **2008**.
- **Bhattacharyya A.**, *US Patent 6 071 433*, to Amoco Corporation, **2000**.
- **Bhattacharyya A., Chang W.D., Kleefisch M.S., Udovich C.A.**, *US Patent 5 767 040*, to Amoco Corporation, **1998**.
- **Bilbao R., Arauzo J. Millera A.**, *Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part I. Influence of experimental conditions*, Thermochim. Acta, 120, 121-131, **1987a**.
- **Bilbao R., Arauzo J., Millera A.**, *Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part II. Temperature differences between gas and solid at high heating rates*, Thermochim. Acta, 120, 133-141, **1987b**.
- **Bilbao R., Millera A., Arauzo J.**, *Product distribution in the flash pyrolysis of lignocellulosic materials in a fluidized bed*, Fuel, 67, 1586-1588, **1988**.
- **Bilbao R., Millera A., Arauzo J.**, *Kinetics of weight loss by thermal decomposition of xylan and lignin. Influence of experimental conditions*, Thermochim. Acta, 143, 137-148, **1989a**.
- **Bilbao R., Millera A., Arauzo, J.**, *Thermal decomposition of lignocellulosic materials: influence of the chemical composition*, Thermochim. Acta, 143, 149-159, **1989b**.

- **Bilbao R., Millera A., Arauzo, J.,** *Pirólisis rápida de residuos lignocelulósicos en lecho fluidizado. Cinética de formación de gases*, Afinidad, 422, 275-282, **1989c**.
- **Bilbao R., Millera A., Arauzo J.,** *Kinetics of weight loss by thermal decomposition of different lignocellulosic materials. Relation between the results obtained from isothermal and dynamic experiments*, *Themochim. Acta*, 165, 103-112, **1990a**.
- **Bilbao R., García P., Rodrigo R., Logroño A.C., Arauzo, J.,** *Desarrollo de gasificadores de lecho móvil en corrientes descendentes para residuos lignocelulósicos*, *Ingeniería Química*, 22, 231-235, **1990b**.
- **Bilbao R., Murillo M.B., Millera A., Mastral J.F.,** *Thermal decomposition of lignocellulosic materials: comparison of the results obtained in different experimental systems*, *Themochim. Acta*, 190, 163-173, **1991**.
- **Bilbao R., Murillo M.B., Millera A., Arauzo J., Caleyá J.M.,** *Thermal decomposition of a wood particle. Temperature profiles on the solid surface*, *Themochim. Acta*, 197, 431-442, **1992a**.
- **Bilbao R., Murillo M.B., Millera A.,** *Angular and radial temperature profiles in the thermal decomposition of wood*, *Themochim. Acta*, 200, 401-411, **1992b**.
- **Bilbao R., Millera A., Murillo M.B.,** *Temperature profiles and weight loss in the thermal decomposition of large spherical wood particles*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1811-1817, **1993a**.
- **Bilbao R., Salvador M.L., García P., Arauzo J.,** *Solid weight loss in the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 24, 257-271, **1993b**.
- **Bilbao R., Salvador M.L., Arauzo J.,** *Influence of the heating rate on the temperature profiles and on the conversion rate of powdery cellulose and pine sawdust*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 30, 145-159, **1994**.

- **Bilbao R., Arauzo J., Salvador M.L.**, *Kinetics and modelling of gas formation in the thermal decomposition of powdery cellulose and pine sawdust*, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 786-793, **1995**.
- **Bilbao R., Mastral J.F., Ceamanos J., Aldea M.E.**, *Modelling of the pyrolysis of wet wood*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 36, 81-97, **1996**.
- **Bilbao R., Arauzo J., Murillo M.B., Salvador M.L.**, *Gas formation in the thermal decomposition of large spherical wood particles*, J. Anal. Appl. Pyr., 43, 27-39, **1997**.
- **Bimbela F., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J.**, *Hydrogen production by catalytic steam reforming of acid acetic, a model compound of biomass pyrolysis liquids*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79, 112-120, **2007**.
- **Bimbela F., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J.**, *Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85, 204-213, **2009**.
- **Bimbela F.**, *Catalytic steam reforming of model compounds of the aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids in fixed bed*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2010**.
- **Bimbela F., Chen D., Ruiz J., García L., Arauzo J.**, *Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids*, Appl. Catal B: Environ., 119-120, 1-12, **2012**.
- **Bona S., Guillén P., Alcalde J.G., García L., Bilbao R.**, *Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalto*, Chem. Eng. J., 137, 587-597, **2008**.
- **Briens C., Piskorz J., Berruti F.**, *Biomass valorization for fuel and chemicals production – A review*, Int. J. Chem. Reac. Eng., Vol. 6, Review R2, **2008**.

- **Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernandez J.,** *Química analítica cualitativa*, Ed. Paraninfo, Madrid, **1985**.
- **Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B.,** *Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst*, Fuel, 87, 2956-2960, **2008**.
- **Cascarosa E.,** *Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2012**.
- **Cavani F., Trifirò F., Vaccari A.,** *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*, Catal. Today, 11, 173-301, **1991**.
- **Cesteros Y., Salagre P., Medina F., Sueiras J.E.,** *Preparation and characterization of several high-area NiAl₂O₄ spinels. Study of their reducibility*, Chem. Mater., 12, 331-335, **2000**.
- **Chaminand J., Djakovitch I., Gallezot P., Marion P., Pinel C., Rosier C.,** *Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts*, Green Chem., 6, 359-361, **2004**.
- **Cheng C.K., Foo S.Y., Adesina A.A.,** *Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst*, Catal. Today, 178, 25-33, **2011**.
- **Chiu C.W., Dasari M.A., Sutterlin W.R., Suppes G.J.,** *Removal of residual catalyst from simulated biodiesel's crude glycerol for glycerol hydrogenolysis to propylene glycol*, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 791-795, **2006**.
- **Chu X., Liu J., Sun B., Daí R., Pei Y., Qiao M., Fan K.,** *Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on Co/ZnO catalysts prepared by the coprecipitation method*, J. Mol. Cat. A: Chem., 335, 129-135, **2011**.
- **Claude S.,** *Research of new outlets for glycerol. Recent developments in France*, Fett/Lipid, 101, 101-104, **1999**.

- **Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N.,** *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*, Chem. Eng. J., 98, 61-68, **2004**.
- **Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A.,** *Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water*, Nature, 418, 964-967, **2002**.
- **Corma A., Abd Hamid S.B., Iborra S., Velty A.,** *Lewis Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*, J. Catal., 234, 340-347, **2005**.
- **Corma A., Huber G.W., Sauvanaud L., O'Connor P.,** *Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst*, J of Catal., 247, 307-327, **2007**.
- **Corma A., Huber G.W., Sauvanaud L., O'Connor P.,** *Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network*, J. Catal., 257, 163-171, **2008**.
- **Cruz A.M.A., Eon J.G.,** *Boehmite – supported vanadium oxide catalysts*, App. Catal. A: Gen., 167, 203-213, **1998**.
- **Cruz I.O., Ribeiro N.F.P., Aranda D.A.G., Souza M.V.M.,** *Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors*, Catal. Commun., 9, 2606-2611, **2008**.
- **Dassari M.A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W.R., Suppes G.J.,** *Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol*, Appl. Catal. A: Gen., 281, 225-231, **2005**.
- **Dauenhauer P.J., Salge J.R., Schmidt L.D.,** *Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates*, J. Catal., 244, 238-247, **2006**.
- **Davda R.R., Shabaker J.W., Huber R.D., Cortright R.D., Dumesic J.A.,** *Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalyst*, Appl. Catal. B: Environ., 43, 13-26, **2003**.

- **Davda R.R., Shabaker J.W., Huber R.D., Cortright R.D., Dumesic J.A.,** *A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 56, 171-186, **2005**.
- **Daza C.E., Gallego J., Moreno J.A., Mondragón F., Moreno S., Molina R.,** *CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides*, Catal. Today, 133-135, 357-366, **2008**.
- **Daza C.E., Moreno S., Molina R.,** *Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane*, Inter. J. Hydrogen Energy, 36, 3886-3894, **2011**.
- **Demirbas M.F.,** *Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review*. Appl. Energy 86, S151-S161, **2009**.
- **Demirel S., Lehnert K., Lucas M., Claus P.,** *Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 70, 637-643, **2007**.
- **Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I.,** *Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promotes MgO catalysts*, Catal. Today, 63, 53-62, **2000**.
- **Díez V.K., Ferretti C.A., Torresi P.A., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I.,** *Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base catalyzed reactions*, Catal. Today, 173, 21-27, **2011**.
- **Dou B., Rickett G.L., Dupont V., Williams P.T., Chen H., Ding Y., Ghadiri M.,** *Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption*, Bioresour. Technol., 101, 2436-2442, **2010**.

- **Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M.,** *Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature*, J. Power Sources, 169, 150-157, **2007**.
- **Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E.,** *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*, Catal. Today, 75, 145-155, **2002**.
- **Fatsikostas A.N. and Verykios X.E.,** *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*, J. Catal., 225, 439-452, **2004**.
- **Fernando S.D, Adhikari S., Kota K., Bandi R.,** *Glycerol based automotive fuels from future biorefineries*, Fuel, 86, 2806-2809, **2007**.
- **Fonts M.I.,** *Estudio experimental de la pirólisis en lecho fluidizado de lodos de EDAR. Obtención y propiedades del producto líquido*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2010**.
- **Freedman B., Pryde E.H, Mounts T.L,** *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1638-1643, **1984**.
- **Galdámez J.R., Garcia L., Bilbao R.,** *Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni-Al catalysts. Acetic acid as a model compound*, Energy Fuels, 19, 1133-1142, **2005**.
- **Gandarias I., Arias P.L, Requies J., El Doukkali M., Güemez M.B.,** *Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source*, J. Catal., 282, 237-247, **2011**.
- **Garcia L.,** *Pirólisis y gasificación con vapor de agua de biomasas a bajas temperaturas en lecho fluidizado con catalizadores Ni/Al*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1997**.

- **García L., Salvador M.L., Bilbao R., Arauzo J.,** *Influence of calcination and reduction conditions on the catalyst performance in the pyrolysis process of biomass*, Energy Fuels, 12, 139-143, **1998a**.
- **García L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R.,** *Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3812-3819, **1998b**.
- **García L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R.,** *Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition*, Energy Fuels, 13, 851-859, **1999**.
- **García L., French R., Czernik S., Chornet E.,** *Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition*, Appl. Catal. A: Gen., 201, 225-239, **2000**.
- **García L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R.,** *CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using Ni/Al coprecipitated catalysts*, Fuel Process. Technol., 69, 157-174, **2001a**.
- **García L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R.,** *Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59, 491-501, **2001b**.
- **García L., Benedicto A., Romero E., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R.,** *Hydrogen production by steam gasification of biomass using Ni-Al coprecipitated catalysts promoted with magnesium*, Energy Fuels, 16, 1222-1230, **2002**.
- **García Bacaicoa P.,** *Desarrollo de sistemas de gasificación con aire en lecho móvil en corrientes descendentes para residuos forestales*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1991**.
- **García-Bacaicoa P., Bilbao R., Arauzo J., Salvador M.L.,** *Scale-up of downdraft moving bed gasifiers (25-300 kg/h)- Design, experimental aspects and results*, Bioresour. Technol., 48, 229-235, **1994**.

- **Gerpen J.V.**, *Biodiesel processing and production*, Fuel Process. Technol., 86, 1097-1107, **2005**.
- **Guil-López R., Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G.**, *Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts*, Inter. J. Hydrogen Energy, 36, 1512-1523, **2011**.
- **Hájek M., Skopal F.**, *Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production*, Bioresour. Technol., 101, 3242-3245, **2010**.
- **Helwani Z., Othman M.R., Azaz N., Fernando W.J.N., Kim J.**, *Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review*, Fuel Process. Technol., 90, 1502-1514, **2009**.
- **Hu H.**, *Solid-solution catalysts for CO₂ reforming of methane*, Catal. Today, 148, 206-211, **2009**.
- **Huber G.W., Dumesic J.A.**, *An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery*, Catal. Today, 111, 119-132, **2006a**.
- **Huber G.W., Shabaker J.W., Evans S.T., Dumesic J.A.**, *Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 62, 226-235, **2006b**.
- **Huber G.W., O'Connor P., Corma A.**, *Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures*, Appl. Catal. A: Gen., 329, 120-129, **2007**.
- **Iglesia E.**, *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 161, 59-78, **1997**.

- **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.,** *Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al_2O_3 modified by Mg, Zr, Ce or La*, Top. Catal., 49, 46-58, **2008**.
- **Ito T., Nakashimada Y., Senba K., Matsui T., Naomichi N.,** *Hydrogen and ethanol production from glycerol containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process*, J. Biosci. Bioeng., 100, 260-265, **2005**.
- **Ivanova A.S, Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I, Stonkus O.A., Danilova L.M., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I.,** *Metal-support interactions in Pt/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation*, Appl. Catal. B: Environ., 97, 57-71, **2010**.
- **Jiang T., Wang T., Ma L., Li Y., ZhangQ., Zhang X.,** *Investigation on the xylitol aqueous-phase reforming for pentane production over $Pt/HZSM-5$ and $Ni/HZSM-5$ catalysts*, Appl. Energy, 90, 51-57, **2012**.
- **Juan-Juan J., Román-Martínez M.C., Illán-Gómez M.J.,** *Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al_2O_3 catalysts for the dry reforming of methane*, Appl., Catal A: Gen. 301, 9-15, **2006**.
- **Kao C.F. and Jeng C.L.,** *Preparation and characterization of lanthanum nickel oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions*, Ceram. Int., 25, 375-382, **1999**.
- **Kim H-D., Park H.J., Kim T-W., Jeong K-E., Chae H-J., Jeong S-Y., lee C-H., Kim C-U.,** *The effect of support and reaction conditions on aqueous phase reforming of polyol over supported Pt-Re bimetallic catalysts*, Catal. Today, 185, 73-80, **2012**.
- **Koh M.Y., Ghazi T.I.M,** *A review of biodiesel production from *Jatropha curcas L.* oil*, Renew. Sust. Energy Rev., 15, 2240-2251, **2011**.

- **Kokossis A.C., Yang A.,** *On the use of systems technologies and a systematic approach for the synthesis and the design of future biorefineries*, Comput. Chem. Eng., 34, 1397-1405, **2010**.
- **Kongjao S., Damronglerd S, Hunsom M.,** *Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant*, Korean J. Chem. Eng., 27, 944-949, **2010**.
- **Lancrenon X., Fedders J.,** *An innovation in glycerine purification*, Biodiesel Magazine, May **2008**.
- **Lázaro M.J., Echegoyen Y., Alegre C., Suelves I., Moliner R., Palacios J.M.,** *TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition*, Int. J. Hydrogen Energy, 33, 3320-3329, **2008**.
- **Lehnert K. and Claus P.,** *Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol*, Catal. Commun., 9, 2543-2546, **2008**.
- **Li D., Zhan Y., Nishida K., Oumi Y., Sano T., Shishido T., Takehira K.,** *“Green” preparation of “intelligent” Pt-doped Ni/Mg(Al)O catalysts for daily start-up and shut-down CH₄ steam reforming*, Appl. Catal A: Gen., 363, 169-179, **2009**.
- **Li N., Huber G.W.,** *Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates*, J. Catal., 270, 48-59, **2010**.
- **Liu X., Shen K., Wang Y., Guo Y., Yong Z., Lu G.,** *Preparation and catalytic properties of Pt supported Fe-Cr mixed oxide catalysts in the aqueous-phase reforming of ethylene glycol*, Catal. Commun., 9, 2316-2318, **2008**.
- **Luo N., Zhao X., Cao F., Xiao T., Fang D.,** *Thermodynamic study on hydrogen generation from different glycerol reforming processes*, Energy Fuels, 21, 3505-3512, **2007**.

- **Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., Edwards P.P.,** *Glycerol aqueous-phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst-Effect of catalyst composition and reaction conditions*, Fuel, 87, 3483-3489, **2008**.
- **Luo N., Ouyang K., Cao F., Xiao T.,** *Hydrogen generation from liquid reforming of glycerine over Ni-Co bimetallic catalysts*, Biomass Bioenergy, 34, 489-495, **2010**.
- **Ma F. y Hanna M.A.,** *Biodiesel production: a review*, Bioresour. Technol., 70, 1-15, **1999**.
- **Manfro R.L., Costa A.F., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M.,** *Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂*, Fuel Process. Technol., 92, 330-335, **2011**.
- **Manosak R., Limpattayanate S., Hunsom M.,** *Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption*, Fuel Process. Technol., 92, 92-99, **2011**.
- **Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F.,** *Possible methods for biodiesel production*, Renew. Sust. Energy Rev., 11, 1300-1311, **2007**.
- **Maris E.P., Davis R.J.,** *Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts*, J. Catal., 249, 328-337, **2007**.
- **Martínez R., Romero E., García L., Bilbao R.,** *The effect of lanthanum on Ni-Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust*, Fuel Process. Technol., 85, 201-214, **2003**.
- **Martínez R., Romero E., Guimon C., Bilbao R.,** *CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum*, Appl. Catal A: Gen., 274, 139-149, **2004**.
- **McFurry J., Arriola M.A., Hernández J., Vázquez A.,** *Química orgánica*, Ed. Cengage Learning, **2008**.

- **Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J.,** *Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition*, Int. J. Hydrogen Energy, 33, 4387-4396, **2008**.
- **Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J.,** *Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85, 214-225, **2009**.
- **Medrano J.A.,** *Hydrogen and syngas production by catalytic steam reforming of pyrolysis liquid and its aqueous fraction in a fluidized bed*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2010**.
- **Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J.,** *Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed*, Energy, 36, 2215-2224, **2011**.
- **Menezes A.O., Rodrigues M.T., Zimmaro A., Borges L.E.P., Fraga M.A.,** *Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides*, Renew. Energy, 36, 595-599, **2011**.
- **Meryemoglu B., Hesenov A., Irmak S., Atanur O.M., Erbatur O.,** *Aqueous-phase reforming of biomass using various types of supported precious metal and raney-nickel catalyst for hydrogen production*, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 12580-12587, **2010**.
- **Millera A.,** *Influencia de las características físicas y químicas de los residuos lignocelulósicos en su aprovechamiento termoquímico*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1988**.
- **Moliner R., Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Palacios J.M.,** *Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. The effect of calcination temperature*, Int. J. of Hydrogen Energy, 33, 1719-1728, **2008**.

- **Montassier C., Giraud D., Barbier J.,** *Polyol conversion by liquid phase heterogeneous catalysis over metals*, M. Guisnet, et al., Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- **Monzón A., Latorre N., Ubieto T., Royo C., Romeo E., Villacampa J.I., Dussault L., Dupin J.C., Guimon C., Montioux M.,** *Improvement of activity and stability of Ni-Mg-Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane*, Catal. Today, 116, 264-270, **2006**.
- **Murillo M.B.,** *Conversión y perfiles de temperatura en la descomposición térmica de madera. Modelado y verificación experimental*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1992**.
- **Murugan A.V., Navale S.C., Ravi V.,** *Synthesis of nanocrystalline La_2O_3 powder at 100 °C*, Mater. Lett., 60, 848-849, **2006**.
- **Nagaraja B.m., Bulushev D.A., Beloshapkin S., Ross J.R.H.,** *The effect of potassium on the activity and stability of Ni-MgO-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane to give synthesis gas*, Catal. Today 178, 132-136, **2011**.
- **Ott L., Bicker M., Vogel H.,** *Catalytic dehydration of glycerol in sub-and supercritical water: A new chemical process for acrolein production*, Green Chem., 8, 214-220, **2006**.
- **Özgür D.O., Uysal B.Z.,** *Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine*, Biomass Bioenergy, 35, 822-826, **2011**.
- **Pan G., Ni Z., Cao F., Li X.,** *Hydrogen production from aqueous-phase reforming of ethylene glycol over Ni/Sn/Al hydrotalcite derived catalysts*, Appl. Clay Sci., 58, 108-113, **2012**.
- **Paulo da Silva G., Mack M., Contiero J.,** *Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology*, Biotechnol. Adv., 27, 30-39, **2009**.

- **Penkova A., Bobadilla L., Ivanova S., Dominguez M.I., Romero-Sarria F., Roger A.C., Centeno M.A., Odriozola J.A.,** *Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO-Al₂O₃ catalysts: The role of MgO addition*, Appl. Catal. A: Gen., 392, 184-191, **2011**.
- **Peña J.A., Herguido J., Guimon C., Monzón A., Santamaría J.,** *Hydrogenation of acetylene over Ni/NiAl₂O₄ catalyst: characterization, coking and reaction studies*, J. Catal., 159, 313-322, **1996**.
- **Pioch D., Lozano P., Rasoanantoandro M.C., Graille J., Geneste P., Guilda A.,** *Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils*, Oleagineux, 44, 289-291, **1993**.
- **Puxley D.C., Kitchener L.J., Komodromos C., Paskyns N.D.,** *The effect of preparation method upon the structures, stability and metal/support interactions in nickel/alumina catalysts*, Stud. Surf. Sci. Catal., 16, 237-271, **1983**.
- **Quan X., Tan H., Zhao Q., Sang X.,** *Preparation of lanthanum-doped TiO₂ photocatalysts by coprecipitation*, J. Mater. Sci., 42, 6287-6296, **2007**.
- **Ramos C.R., Navascués A.I., Garcia L., Bilbao R.,** *Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2399-2406, **2007**.
- **Requies J., Cabrero M.A., Barrio V.L., Güemez M.B., Cambra J.F., Arias P.L., Pérez-Alonso F.J., Ojeda M., Peña M.A., Fierro J.L.G.,** *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts*, Appl. Catal A: Gen., 289, 214-223, **2005**.
- **Requies J., Cabrero M.A., Barrio V.L., Cambra J.F., Güemez M.B., Arias P.L., La Parola V., Peña M.A., Fierro J.L.G.,** *Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation*, Catal. Today, 116, 304-312, **2006**.

- **Ross J.R.H, Steel M.C.F., Zeini-Isfahani A.,** *Evidence for the participation of surface nickel aluminate sites in the steam reforming of methane over nickel/alumina catalysts*, J. Catal., 52, 280-290, **1978**.
- **Rosynek M.P. and Magnuson D.T.,** *Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide*, J. Catal., 46, 402-413, **1977**.
- **Roy D., Subramaniam B., Chaudhari R.V.,** *Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition*, Catal. Today, 156, 31-37, **2010**.
- **Sahli, N., Petit, C., Roger, A.C., Kiennemann, A., Libs, S., Betthar, M.M., Ni catalysts from NiAl_2O_4 spinel for CO_2 reforming of methane**, Catal. Today, 113, 187-193, **2006**.
- **Saka S., Kusdiana D., Minami E.,** *Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies*, J. Sci. Ind. Res., 65, 420-425, **2006**.
- **Salvador M.L.,** *Estudio experimental y modelado de la pérdida de peso y formación de gases en la descomposición térmica de materiales lignocelulósicos*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1993**.
- **Samata H., Kimura D., Saeki Y., Nagata Y., Ozawa T.C.,** *Synthesis of lanthanum oxyhydroxide single crystals using an electrochemical method*, J. Cryst. Growth, 304, 448-451, **2007**.
- **Sato S., Akiyama M., Takahashi R., Hara T., Inui K., Yokota M.,** *Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 347, 186-191, **2008**.
- **Serrano-Lotina A., Rodríguez L., Muñoz G., Daza L.,** *Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors*, J. Power Sources, 196, 4404-4410, **2011**.

- **Shabaker J.W., Davda R.R., Huber G.W., Cortright R.D., Dumesic J.A.,** *Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina supported platinum catalyst*, J. Catal., 215, 344-352, **2003a**.
- **Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., Cortright R.D., Dumesic J.A.,** *Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts*, Catal. Lett., 88, 1-2, **2003b**.
- **Shabaker J.W., Huber G.W., Dumesic J.A.,** *Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts*, J. Catal., 222, 180-191, **2004a**.
- **Shabaker J.W., Dumesic J.A.,** *Kinetics of aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons: Pt/Al₂O₃ and Sn-modified Ni catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 3105-3112, **2004b**.
- **Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H.,** *Química inorgánica*, Ed. Reverté, volumen 2, **1998**.
- **Snoeck J.W., Froment G.F., Fowlwa M.,** *Steam CO₂ reforming of methane. Carbon formation and gasification on catalysts with various potassium contents*, Ind. Eng. Chem. Res, 41, 3548-3556, **2002**.
- **Spadlo M., Dzwinski J., Wasilewski J.,** *Studies on synthesis of 1,3-dicloropropane*, Przem. Chem., 73, 306-307, **1994**.
- **Stein Y.S., Antal M.J.Jr., Jones M.J,** *A study og the gas-phase pyrolysis of glycerol*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 4, 283-296, **1983**.
- **Thoms H., Epple M., Reller A.,** *The thermal decomposition of magnesium alcoholates to magnesia (MgO): studies by IR and thermal analysis*, Solid State Ion., 101-103, 79-84, **1997**.
- **Trimm D.L,** *Coke formation and minimisation during steam reforming reactions*, Catal. Today, 37, 233-238, **1997**.

- **Tsukuda E., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T.,** *Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids*, Catal. Commun., 8, 1349-1353, **2007**.
- **Twigg M.V., Richardson J.T.,** *Effects of alumina incorporation in coprecipitated NiO-Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 190, 61-72, **2000**.
- **Usón C.,** *Modelado de un gasificador de biomasa en lecho móvil de corrientes paralelas y descendentes utilizando aire como medio gasificante*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Zaragoza, **1993**.
- **Vaidya P.D., Rodrigues A.E.,** *Glycerol reforming for hydrogen production: A review*, Chem. Eng. Technol., 32, 1463-1469, **2009**.
- **Valiente A., Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J.,** *Hydrogen production by aqueous-phase reforming*, Int. J. Chem. Reac. Eng., Vol. 8, Article A31, **2010**.
- **Valliyappan T., Bakhshi N.N., Dalai A.K.,** *Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas*, Bioresour. Technol., 99, 4476-4483, **2008**.
- **Vicente G., Martínez M., Aracil J.,** *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*, Bioresour. Technol., 92, 297-305, **2004**.
- **Voet D., Voet J.G.,** *Bioquímica*, Ed. Panamericana, **2006**.
- **Vollhardt K.P., Schore N.E.,** *Química orgánica*, Ed. Omega, **1996**.
- **Wang D., Montané D., Chornet E.,** *Catalytic steam reforming of biomass derived oxygenates: Acetic acid and hydroxyacetaldehyde*, Appl. Catal. A: Gen., 143, 245-270, **1996**.

- **Wang Y.H., Liu H.M., Xu B.Q.,** *Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction*, J. Mol. Catal. A: Chem., 299, 44-52, **2009**.
- **Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A., Lercher J.A.,** *Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol*, J. Catal., 269, 411-420, **2010**.
- **Weingarten R., Cho J., Curtis Conner W., Huber G.W.,** *Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating*, Green Chem., 12, 1423-1429, **2010**.
- **Wen G., Xu Y., Ma H., Xu Z., Tian Z.,** *Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol*, Int. J. Hydrogen Energy, 33, 6657-6666, **2008**.
- **Wen G., Xu Y., Xu Z., Tian Z.,** *Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process*, Catal. Commun., 11, 522-526, **2010**.
- **Wiesenthal T., Leduc G., Panayotis C., Schade B., Pelkmans L., Govaerts L., Georgopoulos P.,** *Biofuel support policies in Europe: Lessons learnt for the long way ahead*, Renew. Sust. Energy Rev., 13, 789-800, **2009**.
- **Yang J., Zhao Y., Frost R.L.,** *Surface analysis, TEM, dynamic and controller rate thermal analysis, and infrared emission spectroscopy of gallium doped boehmite nanofibres and nanosheets*, Appl. Surf. Sci., 255, 7925-7936, **2009**.
- **Yao N., Chen J., Zhang J., Zhang J.,** *Influence of support calcination temperature on properties of Ni/TiO₂ for catalytic hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline*, Catal. Commun., 9, 1510-1516, **2008**.
- **Zhang B., Tang X., Li Y., Xu Y., Shen W.,** *Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts*, Int. J. Hydrogen Energy, 32, 2367-2373, **2007**.

- **Zhang W.H., Guo X.D., Qian Z.Y.,** *Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation*, J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1623-1629, **2008**.
- **Zhang J., Zhao N, Wei W., Sun Y.,** *Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydroxides*, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 11776-11786, **2010**.
- **Zheng Y., Chen X., Shen Y.,** *Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock*, Chem. Rev., 108, 5253-5277, **2008**.
- **Zhou C.H., Beltramini J.N., Fan Y.X., Lu G.Q.,** *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*, Chem. Soc. Rev., 37, 527-549, **2008**.
- **Ziejewski M., Kaufman K.R., Schwab A.W., Pryde E.H.,** *Diesel engine evaluation of a non-ionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion*, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1620-1626, **1984**.