



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Reformado catalítico en fase acuosa de glicerina, sobre catalizadores: Platino, Rodio y Platino-Rodio, soportados en óxidos mixtos Cerio- Zirconio-Cobalto

Luis Alfredo Santis Padilla

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
FACULTAD DE INGENIERÍA
BOGOTÁ, D.C.

2017

Reformado catalítico en fase acuosa de glicerina, sobre catalizadores: Platino, Rodio y Platino-Rodio, soportados en óxidos mixtos Cerio- Zirconio-Cobalto

Luis Alfredo Santis Padilla

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar por el título de:

Magister en Ingeniería Química

Director

Ph.D., Julio César Vargas Sáenz

Codirector

Ph.D., Aida Liliana Barbosa

Línea de Investigación:

Catálisis heterogénea y biocombustibles

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

FACULTAD DE INGENIERÍA

BOGOTÁ, D.C.

2017

Dedicado a:

A mi señor Jesús por bendecirme incluso antes de haber nacido, por haber puesto en mi vida todo su amor y mostrarlo singularmente en todas las personas que me rodean y me han enseñado como vivir este pedacito de vida.

Agradecimientos

- A mi esposa Katherine Luna, a mi hija Jimena, a mi madre Aljadis y a mi hermano Jannel por hacer mi vida feliz.
- A mi director Julio César por su apoyo y su efectiva orientación
- A mis Profesores que me guiaron en todo momento y de los cuales aprendí muchas cosas útiles para la vida: Luis Ignacio R, Luis Fernando C, Álvaro O, Paulo Cesar N, Juan Carlos, Herney, Hugo Z, Hugo G, Jesús D, Yasmín A, Leda Pernet, Aida Liliana, Barbosa, Alexander T...
- A mi maestro y tutor Johannys Ochoa Quintero por ser un amigo incondicional y apoyarme en todo este proceso.
- A mis compañeros y amigos del Posgrado por hacer de estos 3 años una experiencia intelectual y personal inigualable: Diana, Alfonso, German, Karen, Juan, Margarita, Fabián, Mario, Mafe, Astrid, Cesar, Eli, Nevardo, Luis, Adrián, Leonel, Andrés, Ricardo, Ana Rosa y muchos otros que no puedo colocar por falta de espacio, pero que también fueron muy importantes en este proceso.

Resumen

El crecimiento sostenido que en los últimos quince años ha tenido la industria del biodiésel, por la ruta de la transesterificación de aceites, ha traído consigo la sobreoferta de glicerina cruda. En el presente trabajo se emplearon catalizadores en estructura definida Ce-Zr-Co-M (M= Pt, Rh y/o Pt-Rh) para transformar dicha glicerina en H₂ y productos líquidos de alto valor agregado usando el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina a altas presiones. Se sintetizaron dichos catalizadores por el método Pseudosol-gel y se caracterizaron antes y después de la reacción catalítica por los métodos de XRD, XRF, Raman, TPR, SEM-EDXS, TEM, TGA-DTA, Absorción Atómica y Sortometría de N₂. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en reactores de alta presión y las condiciones empleadas estuvieron en el rango de, temperatura: 200-250 °C, presión: 16-50 bar y concentraciones de glicerol de 1-10% en peso. El desempeño catalítico de los materiales se pudo correlacionar directamente con los resultados de caracterización, mostrando que los materiales con fase activa de Pt promueven la producción selectiva de H₂ en la fase gas y de compuestos C₁ en la fase líquida. Por otro lado, los catalizadores con fase activa Co y Rh promueven la producción de CH₄ y compuestos C₃ en la fase gas y líquida respectivamente. El catalizador Ce-Zr-Co-Pt mostro el mejor desempeño catalítico bajo las condiciones de reacción empleadas (conversión = 75,5%, selectividad a H₂= 98,1% y productividad= 69,5%). Finalmente se pudo reducir los procesos de desactivación de los materiales (lixiviación de la fase activa y deposición de coque) mediante la optimización de las condiciones de reacción empleadas.

Palabras clave: Reformado en Fase Acuosa, Estructuras Definidas, Desactivación Catalítica, Transesterificación, Biodiésel.

Abstract

The sustained growth of the biodiesel industry in the last fifteen years, along the route of transesterification of oils, has brought with it an oversupply of crude glycerin. In the present work, catalysts with a defined Ce-Zr-Co-M structure (M = Pt, Rh and / or Pt-Rh) were used to transform said glycerin into hydrogen and high added value liquid products using the aqueous phase reforming of glycerin process at high pressures. These catalysts were synthesized by the Pseudosol-gel method and characterized before and after the catalytic reaction by the XRD, XRF, Raman, TPR, SEM-EDXS, TEM, TGA-DTA, Atomic Absorption and Nitrogen Sortometry methods. The catalytic tests were carried out in high pressure reactors and the conditions used were in the range of, temperature: 200-250 ° C, pressure: 16-50 bar and glycerol concentrations of 1-10% by weight. The catalytic performance of the materials could be correlated directly with the characterization results, showing that the materials with active Pt phase promote the selective production of hydrogen in the gas phase and C1 compounds in the liquid phase. On the other hand, catalysts with active phase Co and Rh promote the production of methane and C3 compounds in the gas and liquid phase respectively. The catalyst Ce-Zr-Co-Pt showed the best catalytic performance under the reaction conditions used (conversion = 75.5%, selectivity to H₂ = 98.1% and productivity = 69.5%). Finally, it was possible to reduce the processes of deactivation of the materials (leaching of the active phase and deposition of coke) by optimizing the reaction conditions used.

Keywords: Aqueous Phase Reforming, Defined Structure, Catalytic Deactivation, Transesterification, Biodiesel.

Tabla de contenido

Resumen.....	VII
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas.....	XV
Introducción.....	1
Capítulo 1:.....	5
1.1. Panorama energético comparativo	5
1.2. Biocombustibles y biorefinerías.....	8
1.3. Biodiésel y glicerina	10
1.4. Valorización de la glicerina.....	13
1.5. Reformado en fase vapor	15
1.5.1. Reformado con oxidación parcial y reformado autotérmico.....	16
1.5.2. Reformado en condiciones supercríticas.....	17
1.5.3. Reformado en fase acuosa (RFA).....	18
1.6. Selección del catalizador.....	21
1.6.1. Óxido de Ce-Zr	23
1.6.2. Óxido de Ce-Zr-Co y Ce-Zr-Co-Rh	24
1.6.3. Óxido de Ce-Zr-Co-Pt y Ce-Zr-Co-Rh-Pt.....	24
1.7. Comentarios acerca de la selección del catalizador.....	25
Capítulo 2. Análisis termodinámico del RFA de glicerina.....	27
2.1. Especies en el equilibrio termodinámico.....	27
2.1.1. Especies no condensables.....	28

2.1.1.1. Influencia de la presión en las especies no condensables.....	31
2.1.1.2. Influencia de la temperatura en las especies no condensables.....	32
2.1.1.3. Influencia del porcentaje de glicerol alimentado en las especies no condensables.	34
2.1.2. Especies condensables.....	37
2.1.3. Influencia de la temperatura en las especies condensables.....	41
2.2. Comentarios del análisis termodinámico	43
Capítulo 3. Preparación de los catalizadores.....	45
3.1. Análisis termogravimétrico	46
3.2. Caracterización antes de la reacción catalítica.....	50
3.2.1. Propiedades texturales.....	50
3.2.2. Cristalinidad en los óxidos metálicos Ce-Zr-M.....	54
3.2.3. Morfología y composición.....	59
3.2.4. Morfología (distribución del tamaño de partícula).....	63
3.2.5. Reducibilidad del los óxidos Ce-Zr-M	66
3.3. Comentarios sobre la caracterización.....	69
Capítulo 4. Pruebas catalíticas y sistema de reacción de RFA.....	71
4.1.1. Análisis cromatográfico	74
4.1.2. Conversión, selectividad y productividad.....	74
4.2. Ensayos catalíticos etapa I.....	75
4.2.1. Reactividad en catalizadores monometálicos.....	75
4.2.2. Reactividad de catalizadores bimetálicos y trimetálico.	81
4.2.3. Comentarios sobre la reactividad de los catalizadores etapa I	85
4.3. Ensayos catalíticos etapa II.....	85

4.3.1. Comentarios sobre la reactividad de los catalizadores etapa II.....	89
4.4. Ensayos catalíticos etapa III.....	91
4.4.1. Comentarios sobre la reactividad de los catalizadores etapa III.....	93
4.5. Mecanismo de reacción del RFA de glicerina.....	95
4.6. Caracterización después de reacción.....	97
4.6.1. Caracterización después de reacción etapa II.....	97
4.6.2. Caracterización después de reacción catalizador Ce-Zr-Co-Pt.....	103
4.7. Comentarios sobre las pruebas catalíticas.....	105
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.....	105
5.1. Conclusiones.....	105
5.2. Recomendaciones.....	106
Referencias.....	107
Anexo A: Rutas de Valorización de la Glicerina.....	117
Anexo B: Revisión bibliográfica del RFA de glicerina.....	124
Anexo C: Técnicas cromatográficas empleadas.....	139
Anexo D: Técnicas de caracterización empleadas.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Uso de los diferentes tipos de energía en Colombia y el mundo.....	6
Figura 1.2. Crecimiento porcentual en la producción de energía mundial.....	8
Figura 1.3. Diagrama esquemático del concepto de Biorefinería.....	9
Figura 1.4. Producción anual de Biocombustibles.....	11
Figura 1.5. a) Distribución media mundial del consumo de glicerol: productos-industrias b) Propiedades fisicoquímicas del glicerol c) Comparativo anual de los precios de venta de la glicerina cruda, USP y la producción a nivel mundial.....	12
Figura 1.6. Rutas de valorización de la glicerina.....	14
Figura 1.7. Elementos que han sido empleados en el RFA de glicerina.....	19
Figura 1.8. Factores que influyen en la selectividad del proceso de RFA.....	20
Figura 1.9. Esquematización de la estructura tipo fluorita CeO_2 (A-Ce ⁴⁺ , o-O ₂ ⁻).....	23
Figura 2.1. Evolución de la energía libre de formación de los posibles constituyentes gaseosos de la mezcla reaccionante en el RFA en función de la temperatura.....	29
Figura 2.2. Evolución de la energía libre de formación de las reacciones implícitas en el RFA de glicerol.....	30
Figura 2.3. Producción normalizada de las especies no condensables en el efluente del RFA en función de la presión, T= 225 °C y 10% de glicerina en el alimento.....	32
Figura 2.4. Producción normalizada de las especies no condensables en el efluente del RFA en función de la Temperatura. P= 32 bar y 10% de glicerina en el alimento.....	33
Figura 2.5. Influencia de la temperatura y el porcentaje de glicerol alimentado en la formación de los productos no condensables. a) H ₂ ; b) Óptimo para la maximización de H ₂ ; c) CH ₄ ; d) CO. P= 32 bar.....	36
Figura 2.6. Evolución de la energía libre de Gibbs de formación de los posibles alcoholes	

presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol.....	38
Figura 2.7. Evolución de la energía libre de Gibbs de formación de los posibles glicoles presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol.....	39
Figura 2.8. Evolución de la energía libre de Gibbs de formación de los posibles aldehídos presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol.....	40
Figura 2.9. Evolución de la energía libre de Gibbs de formación de los posibles ácidos y cetonas presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol.....	41
Figura 2.10. Fracción molar de las especies líquidas en el efluente del RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol.....	42
Figura 3.1. Preparación de los catalizadores por el método Pseudo-sol-gel.....	45
Figura 3.2. TGA y DTG para los sólidos precursores catalíticos utilizados.....	47
Figura 3.3 TGA y DTG para los propionatos monometálicos precursores catalíticos utilizados.....	48
Figura 3.4. Isotherma de adsorción - desorción y distribución de tamaño de poro (método DFT), para los catalizadores monometálicos.....	51
Figura 3.5. Isotherma de adsorción - desorción y distribución de tamaño de poro (método DFT), para los catalizadores bimetalicos y trimetalico.....	52
Figura 3.6. Espectroscopia Raman para los catalizadores monometálicos.....	55
Figura 3.7. Espectroscopia Raman para los catalizadores, comparación de bimetalicos y trimetalico.....	55
Figura 3.8. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos sintetizados, calcinación 500 °C	

por 12 h, comparación de los catalizadores monometálicos	56
Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos sintetizados, calcinación 500 °C por 12 h, comparación entre bimetalicos y trimetalico.....	57
Figura 3.10. <i>SEM</i> y resultados de difracción de rayos X de fluorescencia, comparados con lecturas superficiales de <i>EDXS</i> y cálculos teóricos para los catalizadores monometálicos	60
Figura 3.11. <i>SEM</i> y resultados de difracción de rayos X de fluorescencia, comparados con lecturas superficiales de <i>EDXS</i> y cálculos teóricos para los catalizadores bimetalicos y trimetalico.....	62
Figura 3.12. <i>TEM</i> y distribución de tamaño de partículas para los catalizadores monometálicos.....	64
Figura 3.13. <i>TEM</i> y distribución de tamaño de partículas para los catalizadores bimetalicos y trimetalico.....	65
Figura 3.14. Termogramas de reducción de los óxidos mixtos sintetizados.....	67
Figura 4.1. Sistema de reacción del RFA utilizado en la etapa I.....	72
Figura 4.2. a) Conversión de glicerina para catalizadores monometálicos. b) Selectividad a H ₂ para catalizadores monometálicos; temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	76
Figura 4.3. Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H ₂ y productividad a H ₂ para catalizadores monometálicos. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	77
Figura 4.4. Evolución en el tiempo del efluente líquido para los catalizadores monometálicos: a) Ce-Zr, b) Ce-Zr-Co, c) Ce-Zr-Pt y d) Ce-Zr-Rh. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	79

Figura 4.5. a) Conversión de glicerina para catalizadores bimetálicos y trimetálico .b) Selectividad a H ₂ para catalizadores bimetálicos y trimetálico. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	81
Figura 4.6. a) Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H ₂ y productividad a H ₂ para catalizadores bimetálicos y trimetálico, y evolución en el tiempo del efluente líquido para el catalizador: b) Ce-Zr-Co-Pt, c) Ce-Zr-Co-Rh y d) Ce-Zr-Co-Pt-Rh. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	84
Figura 4.7. Sistema de reacción del RFA utilizado en la etapa II	86
Figura 4.8. Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H ₂ y rendimiento a H ₂ para catalizadores con mejor desempeño en la etapa I. Temperatura = 250 °C, presión = 44 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	88
Figura 4.9. Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H ₂ y rendimiento a H ₂ para el catalizador con mejor desempeño en la etapa II.....	90
Figura 4.10. Efecto en la conversión de glicerina, la selectividad a H ₂ , la selectividad a CH ₄ , y la productividad a H ₂ , en función la temperatura de reacción del RFA de glicerina usando el catalizador Ce-Zr-Co-Pt.....	92
Figura 4.11. DRX de los catalizadores empleados en la etapa II de las pruebas catalíticas.....	94
Figura 4.12. DRX de los catalizadores empleados en la etapa II de las pruebas catalíticas	98
Figura 4.13. TGA y DTG (aire y N ₂) para los catalizadores usados. Etapa II a) Ce-Zr-Pt, b) Ce-Zr-Co-Pt, c) Ce-Zr-Co-Pt-Rh; Etapa III d) Ce-Zr-Co-Pt (225 °C y 4% de glicerina).....	100
Figura 4.14. DRX del catalizador Ce-Zr-Co-Pt usado	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Óxidos en estructuras definidas.....	22
Tabla 2.1. Compuestos relevantes en el RFA.....	28
Tabla 2.2. Reacciones termodinámicamente factibles de los componentes no condensables en el RFA de glicerina en función de la temperatura.....	34
Tabla 2.3. Reacciones termodinámicamente factibles de los componentes condensables en el RFA de glicerina en función de la temperatura.....	43
Tabla 3.1. Catalizadores sintetizados.....	49
Tabla 3.2. Determinación del área superficial en los catalizadores sintetizados.....	54
Tabla 3.3. Determinación de los parámetros de red de los catalizadores sintetizados.....	58
Tabla 4.1. Condiciones de reacción utilizadas en la etapa I.....	75
Tabla 4.2. Composición global del efluente gaseoso para los catalizadores monometálicos. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%...78	
Tabla 4.3. Composición global del efluente líquido para los catalizadores monometálicos. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	80
Tabla 4.4. Composición global del efluente gaseoso para los catalizadores bimetálicos y trimetálico. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	82
Tabla 4.5. Composición global del efluente líquido para los catalizadores bimetálicos y trimetálico. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	83
Tabla 4.6. Condiciones de reacción utilizadas en la etapa II.....	87

Tabla 4.7. Composición global del efluente gaseoso para los catalizadores con mejor desempeño en la etapa I. Temperatura = 250 °C, presión = 44 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	88
Tabla 4.8. Composición global del efluente líquido para los catalizadores con mejor desempeño de la etapa I. Temperatura = 250 °C, presión = 44 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%.....	89
Tabla 4.9. Condiciones de reacción utilizadas en la etapa III.....	92
Tabla 4.10. Composición global del efluente gaseoso para el catalizador con el mejor desempeño en la etapa II.....	92
Tabla 4.11. Composición global del efluente líquido para la etapa III.....	93
Tabla 4.12. Determinación de la pérdida de área superficial en los catalizadores empleados en la etapa II.....	97
Tabla 4.13. Determinación de los parámetros de red del catalizador Ce-Zr-Co-Pt empleado en las etapas I, II y III.....	101
Tabla 4.14. Determinación del cobalto lixiviado en la solución remanente del RFA.....	103

Introducción

El crecimiento gradual que en los últimos 10 años ha tenido la industria del biodiésel se debe en gran parte a la necesidad de encontrar sustitutos de los combustibles fósiles, económicamente viables y con menor impacto ambiental. Lo anterior, debido a que se prevé que para el año 2050 habrán sido consumidos el 80% de los yacimientos petrolíferos en todo el mundo [1], aunado a la creciente preocupación por adoptar medidas que contrarresten el cambio climático. Para Colombia, por ejemplo, en materia de biodiésel se proyecta una demanda aproximada de 540.000 ton/año a 2025 [2,3].

Entre las características más destacadas del biodiésel figura el hecho de que se elabora a partir de diversas materias primas renovables, a través del proceso denominado transesterificación de ácidos grasos, en Colombia una gran parte de la producción de biodiésel se obtiene utilizando como materia prima aceite de palma [4].

Ahora bien, la mayoría de los procesos que manufacturan biodiésel, sea cual sea su fuente, se encuentran ligados a la obtención de glicerina como subproducto. Heurísticamente se ha establecido que se produce aproximadamente 1 kg de glicerina cruda por cada 9 kg de alquil éster de ácido grasos [5]. Se sabe además, que el consumo de estos biocombustibles seguirá su crecimiento acelerado, razón por la cual se espera una disminución del valor comercial de la glicerina, dado el incremento en su producción y el hecho que sus aplicaciones habituales no constituyen una demanda apreciable que pueda hacerle frente a esta sobreoferta [6].

Por lo anterior, se requiere con urgencia hallar nuevas alternativas en el uso de la glicerina, con el fin de crear nuevos mercados que puedan contrarrestar su sobreoferta, a partir de los diversos tratamientos que se le pueda dar a este compuesto [7,8]. Entre ellos encontramos el reformado en fase acuosa (RFA) por medio de catalizadores para la producción de gas de síntesis con alto contenido de hidrógeno (H_2), opción muy atractiva, de ser posible lograr altas productividades y altas selectividades a H_2 .

Actualmente los procedimientos más utilizados para la manufactura del H_2 se caracterizan por su alto costo y el uso de condiciones severas de temperatura y presión o combinación entre ellas [6]. La electrólisis del agua por ejemplo, en la cual se consigue una mayor

pureza, se encuentra limitada en su rentabilidad porque se requiere la aplicación de corriente eléctrica, lo cual implica un alto gasto energético y económico [7]. Por otro lado también se acostumbra producir H_2 vía gasificación, mediante la reacción de oxígeno y vapor de agua con sustratos carbonosos y residuos petroquímicos, en este proceso los mayores limitantes se encuentran reflejados en las condiciones de presión y temperatura, cuyos valores figuran en 6.9 MPa y 700-1000°C, respectivamente [8]. El hidrógeno también se obtiene por medios biológicos a través de la biofotólisis (algas verdes) y la fotofermentación (bacterias no sulfuradas fotoheterótrofas); estos procesos no proveen grandes flujos de producción, por lo que su escalamiento industrial es relativamente bajo [9].

La importancia de producir hidrógeno radica en que esté al ser empleado como combustible, proporciona una mayor liberación de energía por peso que cualquier otro combustible, el contenido energético del H_2 es 2,4 veces mayor que el del gas natural [10], esto es benéfico si se tiene en cuenta que la Agencia Internacional de Energía (*IEA*, por sus siglas en inglés) sostiene que los esfuerzos por la consecución de fuentes energéticas renovables podrían representar un verdadero punto de inflexión hacia el uso sostenible de los recursos naturales [11]. El hidrógeno además es utilizado ampliamente como reactivo en la obtención de productos químicos de gran importancia industrial, como por ejemplo, la síntesis de amoníaco, la síntesis de metanol y la hidrogenación catalítica de aceites vegetales para producir grasas sólidas comestibles.

Como opción para la valorización de la glicerina, se propone la evaluación de óxidos mixtos tipo fluorita Ce-Zr-M (donde M = Co, Pt, Rh, Co-Pt, Co-Rh o Co-Pt-Rh) en el RFA de glicerina, con el fin de producir gas de síntesis con alto contenido de H_2 . El grupo de investigación de Proceso Químicos y Bioquímicos de la Universidad Nacional de Colombia ha estudiado el comportamiento de las fases activas Co, Rh y Co-Rh en reacciones similares al RFA, como el reformado con vapor de etanol y de glicerina, presentando alta actividad, selectividad a H_2 y estabilidad catalítica. La introducción del Pt como fase activa en la estructura fluorita y su comparación con las ya trabajadas (Rh y Co), puede brindar la posibilidad de encontrar materiales adecuados para la conversión selectiva de glicerina a un producto de alto valor agregado como lo es el H_2 mediante el proceso de RFA. Es precisamente la anterior idea la que se desarrolla en esta tesis de maestría.

Con el fin de presentar la evaluación de la influencia de la fase activa y de las condiciones de reacción en el RFA de glicerina para la producción de H₂, usando catalizadores Co , Pt, Rh, Co-Pt, Co-Rh y Co-Pt-Rh, en estructura definida con el óxido mixto Ce-Zr, este trabajo de tesis se dividió en 5 capítulos.

En el capítulo 1 se revisan los antecedentes del tema, partiendo de una contextualización del proyecto y definiendo conceptos fundamentales necesarios para el desarrollo del mismo. También mediante la revisión de la literatura se orienta la selección de los catalizadores a evaluar.

En el capítulo 2 se presenta el estudio termodinámico de los compuestos y reacciones presentes en el RFA. Asimismo, con la ayuda de este análisis y la revisión de la literatura se establece entonces la ventana de operación referente a la temperatura, la presión y el porcentaje de glicerina alimentado en el RFA, que se usará en los ensayos catalíticos.

En el capítulo 3 se da a conocer el método de síntesis de los óxidos mixtos y los resultados de caracterización antes de la reacción catalítica, de las propiedades fisicoquímicas de estos materiales; guardando especial énfasis en el efecto que tiene la fase o fases metálicas sobre dichas características.

En el capítulo 4 se desarrolla la aplicación de las pruebas catalíticas, optimizando y eligiendo el mejor catalizador por una metodología de eliminación, mientras se relaciona la actividad catalítica con los resultados de la caracterización fisicoquímica presentados en el capítulo 3. Se ilustra además la propuesta de las rutas de reacción presentes en el RFA de glicerina. Seguidamente, se introducen los resultados de la caracterización después de la reacción y se relacionan con el desempeño catalítico y los fenómenos de desactivación del catalizador.

Para finalizar, en el capítulo 5 se plantean las conclusiones de la investigación, además de algunas recomendaciones como opciones de mejora.

Capítulo 1

1.1 Panorama energético comparativo

El mundo se encuentra ante un complejo punto de inflexión en lo concerniente al consumo y la generación de energía. El cambio climático, generado en su mayor parte por el abuso de las fuentes fósiles de combustibles, columna vertebral del sistema de abastecimiento energético mundial; y el concepto de independencia energética, de mayor relevancia en países que no poseen recursos petrolíferos, impulsan los esfuerzos científicos encaminados tanto a mejorar, como a descubrir fuentes y procesos renovables de energía. Para el año 2015 (figura 1.1) la distribución de la canasta energética mundial respecto al consumo (13147,3 millones de toneladas de petróleo equivalente), mostraba que el 90,4% es suministrado por fuentes no renovables, entre ellas carbón, petróleo, gas natural y energía nuclear; mientras que sólo un 2,8% es aportado por fuentes renovables. Este último porcentaje no contempla los recursos hídricos que representan el restante 6,8% de la distribución de consumo antes mencionada, en cuyo caso en sentido estricto, las energías renovables habrían aportado 9,6% del total en dicha anualidad.

La IEA define la energía renovable como:

“La energía que se obtiene a partir de procesos naturales que se reponen a una tasa más alta de la que se consumen. En sus diversas formas, directamente o indirectamente se produce del sol o del calor generado al interior de la tierra. Se incluye en esta definición la energía generada a partir del sol, el viento, la biomasa, los recursos hidráulicos, geotérmicos y del océano, los biocombustibles y el hidrógeno derivado de fuentes renovables”[1].

Si se compara el consumo actual con el del año 2005 [12], se observa que mientras el gasto total de energía se incrementó solo en un 20,2%, el de energía renovable creció por encima de 309% en el mismo periodo, lo que ofrece una clara referencia de la importancia que han venido adquiriendo estas fuentes renovables de energía en la actualidad. Varias razones impulsan este comportamiento. Por un lado, la disponibilidad de petróleo prescribe la incertidumbre respecto a la no sostenibilidad de los volúmenes de producción actuales,

debido a que la razón entre las reservas probadas y la producción anual, presenta desde inicios del siglo XXI una tendencia persistente a la baja [12]. Por otra parte, la preocupación por el tema ambiental, globalizada por demás en estas últimas dos décadas, hace evidente la necesidad de contrarrestar los efectos nocivos de la extracción, el transporte, el almacenamiento y el consumo de los combustibles fósiles, entre los que destacan, la lluvia ácida, el efecto invernadero, el smog fotoquímico y la contaminación de ecosistemas y acuíferos. Además, compuestos como las dioxinas y los furanos, producidos en su mayor porcentaje por la combustión de estos combustibles en vehículos y centrales termoeléctricas, catalogados como compuestos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos, tienen gran influencia sobre los ecosistemas biológicos y la salud humana, debido a su acumulación en el suelo, el agua, el aire y los tejidos orgánicos [13,14].

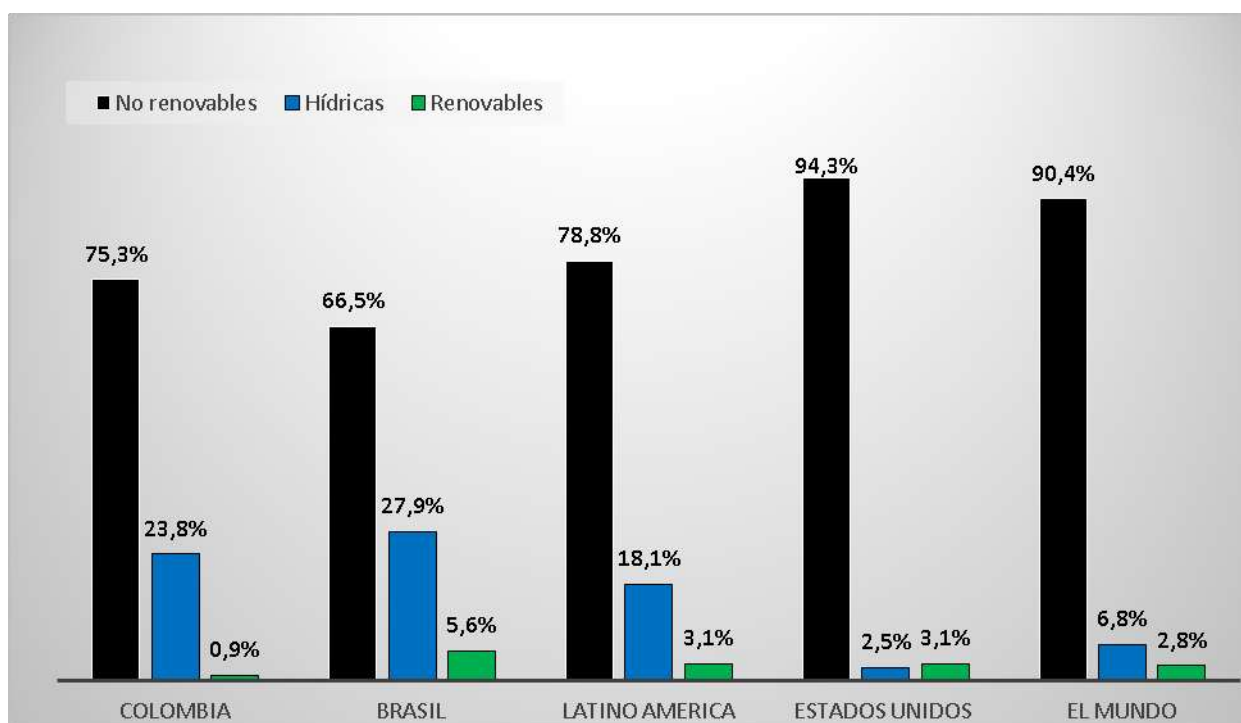


Figura 1.1. Uso de los diferentes tipos de energía en Colombia y el mundo: No renovables (negro) incluye petróleo, gas natural, carbón y energía nuclear; Hídricas (azul); Energías renovables (verde) incluye biomasa, solar, eólica, geotérmica/oceánica, entre otras. Adaptado de [12]

Finalmente, el empleo de fuentes de energías renovables explota el potencial de cada país para autoabastecerse fortaleciendo de paso las economías nativas.

En la figura 1.2. se plasman las tendencias en el crecimiento de la producción de energías renovables y no renovables en los últimos diez años, destacándose en este periodo un

crecimiento anual promedio en la generación energética mundial de fuentes renovables sostenido, mayor a un 15%, con respecto al 1,9% de los combustibles no renovables.

Al analizar la distribución de la canasta energética en Colombia ante un panorama internacional (figura 1.1.), se puede evidenciar que aunque es un país dependiente de los combustibles fósiles, su consumo es menor en relación con otros países. Brasil, referente económico regional de Colombia, no dista apreciablemente en cuanto a la distribución de su portafolio energético. Sin embargo, su compromiso con la implementación de fuentes alternativas de energía, le ha llevado a incorporar diversas políticas que benefician el uso de las mismas [15,16], principalmente en las que tienen que ver con la producción de biodiésel. Por ejemplo, a partir de noviembre de 2014 se estableció en territorio brasileño que al menos un 7% de la composición del diésel consumido en ese país debería ser biodiésel, lo que constituirá un aumento en el número de unidades de producción autorizadas y el incremento neto de la producción de biocombustibles. Más adelante, en febrero de 2015 la producción total mensual reglamentada de biodiésel en Brasil representaba alrededor del 47,1% de su capacidad total autorizada, lo que constituye un aumento del 10% respecto a febrero del año anterior.

El gobierno colombiano también ha implementado políticas para incentivar la producción y uso de combustibles de fuentes renovables (resolución 90963 de septiembre 10 de 2014 y ley 1715 de mayo 13 de 2014), apuntando sus esfuerzos a 1- la producción de etanol a partir de cultivos ricos en azúcares (caña de azúcar), materiales celulósicos y lignocelulósicos (maderas, bagazo, etc.), y 2- la producción de biodiésel a partir de aceites y grasas de origen animal y vegetal.

Hoy en día, en Colombia se puede llegar a eliminar la subordinación de los combustibles fósiles de forma parcial o total, si se persevera en las tecnologías que tienen como base la biomasa. Y es que frente al reto que implica la independencia energética, el carácter agrícola del territorio nacional, la ausencia de recursos petrolíferos extensivos y los efectos nocivos del calentamiento global; es de ineludible menester contemplar a los biocombustibles como una forma de construir desarrollo, a través, claro está, de la explotación de sus fortalezas en el agro, mediante la aplicación correcta de las políticas que puedan robustecer este campo.

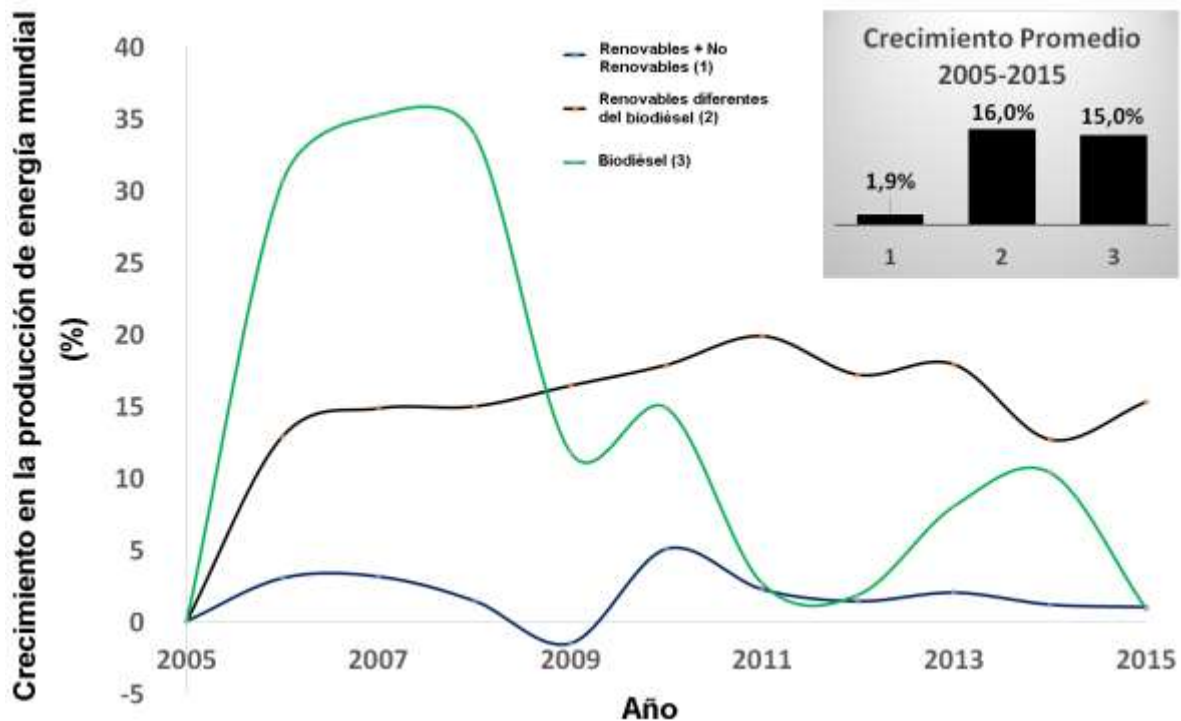


Figura 1.2. Crecimiento porcentual en la producción de energía mundial: Renovables + No renovables (azul), Renovables diferentes del biodiésel (negro) y biodiésel (verde). Adaptado de [17,18]

1.2. Biocombustibles y biorefinerías

Teniendo en cuenta el panorama descrito anteriormente, se hace necesario definir conceptos como biorefinería y biocombustible, con el fin de establecer un marco de referencia que ubique y contextualice la relevancia de este trabajo de tesis y su aporte, tanto al acervo científico como al desarrollo del país.

La biomasa es una materia prima renovable, limpia, con generación neutra de CO_2 y de alta disponibilidad, los biocombustibles se consideran entonces, los combustibles procedentes de la transformación de la biomasa, destacándose entre ellos el biodiésel, el etanol y el hidrógeno (H_2).

El concepto de biorefinería de forma general tipifica una planta de procesamiento, donde la materia prima de biomasa se extrae y se convierte en un amplio espectro de productos con alto valor agregado. Principalmente se basa en la estructura propia de las refinerías petroquímicas. El objetivo de las biorefinerías es convertir la biomasa en productos

químicos, biomateriales y energía, maximizando el valor de la biomasa y minimizando los residuos indeseados.

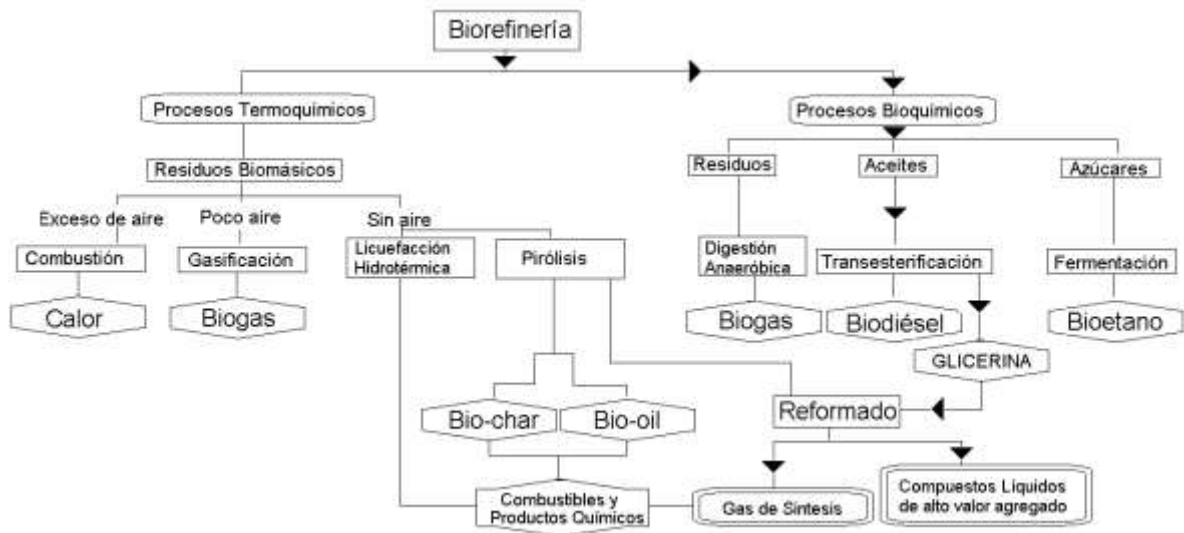


Figura 1.3. Diagrama esquemático del concepto de Biorefinería

Las biorefinerías se han categorizado en tres tipos dependiendo de su flexibilidad con las materias primas alimentadas, capacidad de procesos y generación de productos. La de primera generación es la clase más simple de biorefinerías, se caracterizan por detentar una única materia prima, incluyen un sólo proceso y producen un único producto de interés (ejemplo: las plantas de biodiésel, fábricas de pasta y papel y plantas de etanol de maíz). La biorefinerías de segunda generación, así como las de la primera, comprenden una única materia prima, pero incluyen múltiples procesos y productos principales (ejemplo: *Roquette Corporate*). Finalmente, las de tercera generación son el tipo más complejo de biorefinerías, presentando múltiples materias primas, procesos y productos principales, dentro de las cuales se puede ubicar el proceso de *Fischer-Tropsch* y la producción de gas de síntesis. En estos procesos se generan combustibles líquidos a través de la gasificación de hidrocarburos que pueden ser reemplazados por biomasa, lo que probablemente sea una de las maneras más directas de integrar la biomasa en la infraestructura química ya existente y que podría contribuir significativamente a mitigar los requerimientos de combustible, ya que son tecnologías maduras y bien establecidas [19]. En la figura 1.3., se aprecian los diversos procesos de conversión que puede sufrir la biomasa en una

biorefinería para ser transformada en un biocombustible o un producto de alto valor agregado.

1.3. Biodiésel y glicerina

Las flechas visibles en la figura 1.3. indican el recorrido trazado por el biodiésel y la glicerina (también conocida como glicerol) en una biorefinería. El método más común para obtener biodiésel es el proceso de transesterificación o alcoholólisis, que no es más que la reacción de un glicérido (aceites o grasa) de origen vegetal o animal con un alcohol de cadena corta (metanol, etanol, propanol o butanol) en presencia o no de un catalizador (ácido, básico o enzimático) para formar ésteres y como subproducto bioglicerol. A esta mezcla de ésteres se le conoce como biodiésel, el cual es un combustible limpio, biodegradable, no tóxico, renovable, que no contiene azufre y no necesita que se hagan adaptaciones al motor diésel convencional para su uso; también, gracias a sus características fisicoquímicas es un sustituto atractivo para el gasóleo destilado del petróleo [20].

En Colombia según la Federación Nacional de Biocombustibles (FNB), la materia prima más utilizada para la producción de biodiésel es el aceite de palma africana. Según esta fuente en el año 2008 la industria de la palma nacional registró una producción de biodiésel anual de 23 mil toneladas y tan sólo en 2013 ya se había roto la barrera de las 500 mil toneladas, consolidando un crecimiento acelerado en este mercado de más de un 2000%. En 2015 la cifra asciende a 513.354 toneladas, lo que indica un crecimiento estable de esta industria. En la figura 1.4. se consignan los valores de la producción anual de biocombustibles en Colombia, biodiésel y etanol carburante.

Por su parte, la glicerina es un compuesto biodegradable, con alto punto de ebullición, baja presión de vapor, elevada capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos y estabilidad en condiciones normales de presión y temperatura. Así mismo, es muy miscible en agua y algunos éteres, pero poco soluble en hidrocarburos de cadena larga. Dentro de las aplicaciones de la glicerina (>99% pureza) tenemos la elaboración de jabones y cosméticos, en la farmacéutica para la elaboración de jarabes, lubricación, industria de pinturas y lacas, en solución acuosa con cloruro de bario para la preservación de cueros, como baño calefactor para temperaturas altas (mayores a los 250 °C), entre muchas otras (ver figura 1.5 a). Se estima que por cada tonelada de biodiésel producido, se generan cerca de 110 kg de bioglicerol crudo, de los cuales, aproximadamente 100 kg son de

glicerina pura, el resto corresponden a impurezas propias de la materia prima con que se fabrica, humedad, material que no reaccionó completamente: triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, alcohol, restos de catalizador y jabones formados [21-22]

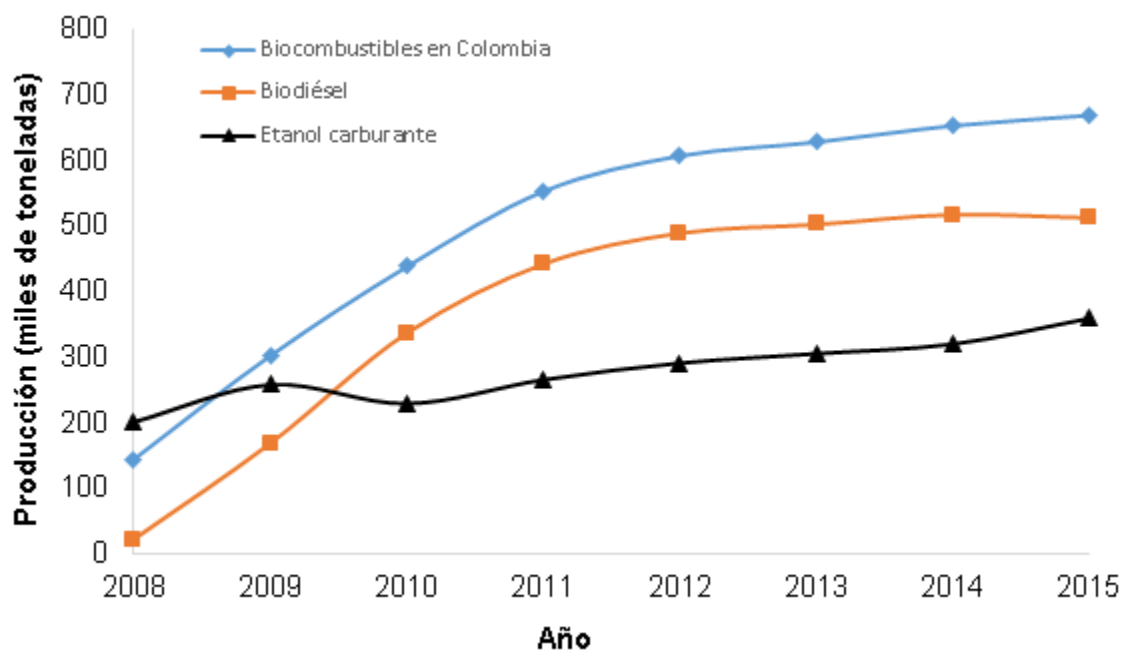


Figura 1.4. Producción anual de Biocombustibles (azul [2]); Biodiésel (rojo [17]); Etanol Carburante (negro [18])

Estas impurezas no permiten que la glicerina pueda ser destinada para uso en los mercados convencionales (ver figura 1.5 a), sin procesos adicionales de purificación [23]. La destilación, aunque ofrece el mayor grado de pureza en la recuperación de bioglicerina, está asociada a amplios costes energéticos debido a la alta viscosidad y el elevado punto de ebullición característicos de la glicerina, sin mencionar que los restos de catalizador contenidos en ella en forma de sales, se depositan en las tuberías y equipos limitando la transferencia de calor y generando deterioro por corrosión en los mismos [24]. Por otro lado, la quema de glicerina para la generación directa de calor, a simple vista parecería una solución práctica y ventajosa, pero está restringida por el favorecimiento de la deshidratación de glicerina que genera acroleína, la cual es altamente tóxica incluso en bajas concentraciones, lo que obliga a descartar tal opción.

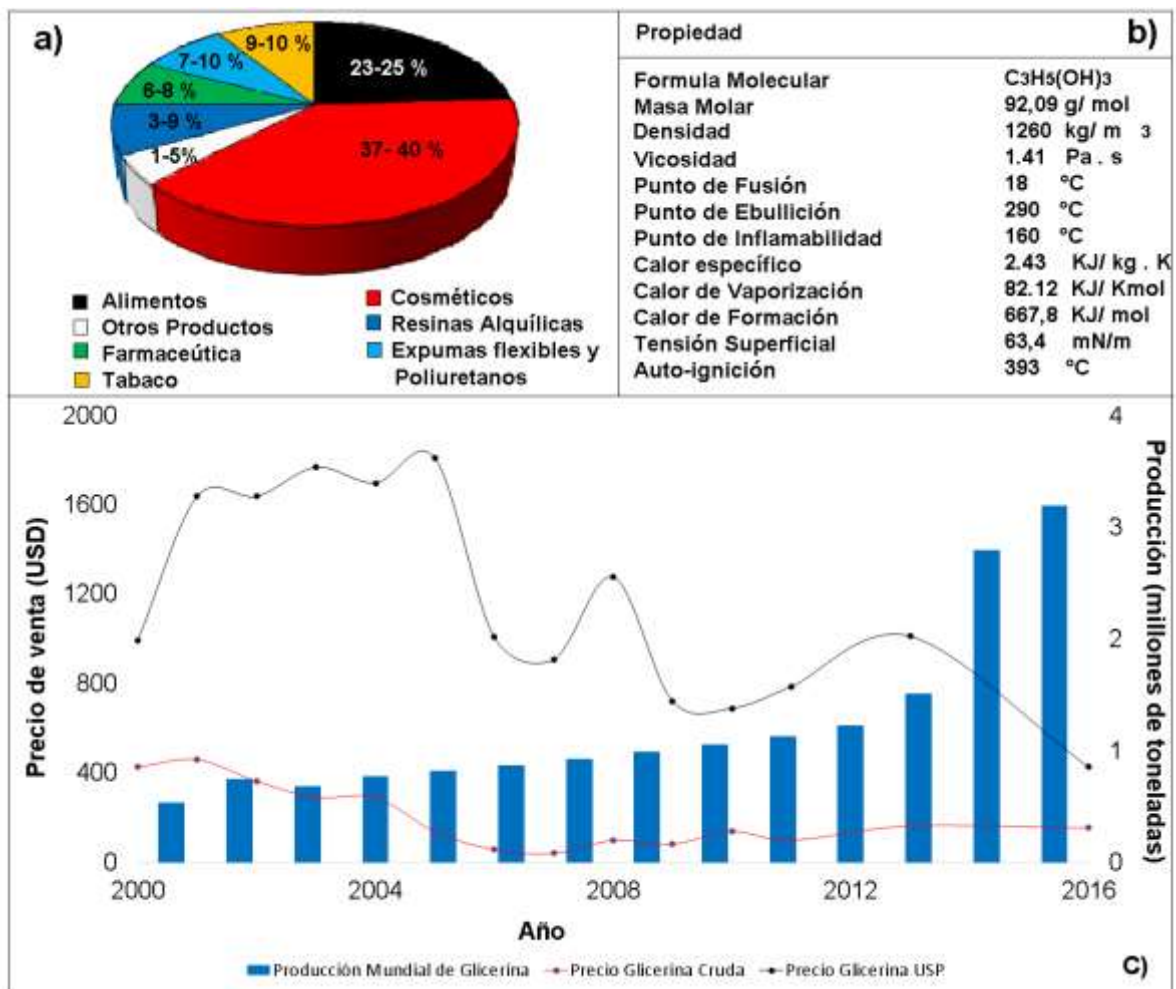


Figura 1.5. a) Distribución media mundial del consumo de glicerol productos - industrias [19] b) Propiedades fisicoquímicas del glicerol [23] c) Comparativo anual de los precios de venta de la glicerina cruda, USP y la producción a nivel mundial adaptado de [19, 23, 25]

Se espera además, que la producción de glicerol crezca dramáticamente, alentada por el incremento estable en la demanda y producción de biodiésel, las que son favorecidas por las crecientes preocupaciones ambientales, regulaciones más estrictas (que imponen el uso de biodiésel) y subsidios gubernamentales para incentivar su consumo. Siguiendo esta tendencia, se proyecta para el año 2025 una producción aproximada de seis millones de toneladas de glicerol crudo a nivel mundial, mientras que la cantidad de glicerol usado en las aplicaciones comerciales cada año es menos de 500 mil toneladas [25].

Las repercusiones económicas de la sobreoferta de glicerina al proceso del biodiésel son evidentes, toda vez que los costos de producción en estas biorefinerías son inversamente

proporcionales al precio de la glicerina generada, siendo una de las mayores problemáticas las implicaciones ambientales por su almacenamiento y disposición final, aunado a la disminución del precio internacional por la saturación del mercado [26].

En la figura 1.5. se condensa información referente a la distribución porcentual del consumo de glicerina refinada a nivel mundial en los mercados tradicionales, destacándose que más del 60% de dicho consumo es aprovechado en la fabricación de productos alimenticios y la industria del cuidado personal. También se registran las propiedades fisicoquímicas más relevantes de la glicerina, entre las que se destacan, su alto punto de ebullición (290 °C) y su elevada viscosidad (1.41 Pa.s). Igualmente, se presenta el acumulado anual de producción de glicerina, junto a la evolución anual de los precios internacionales por tonelada. Respecto a estos últimos, se hace evidente que la reducción de los precios no sólo de la glicerina cruda, sino también de la refinada, es directamente proporcional al incremento en la producción mundial. Así mismo, se puede observar que la brecha entre los precios de una y otra se reducen cada vez más, siendo en 2016 de tan sólo 272 dólares/ton, lo que sin duda conduce a la no factibilidad de los procesos de purificación habituales, abriendo con ello oportunidades tangibles de desarrollo para nuevos procesos y tecnologías aplicadas a la valorización glicerina, por la existencia de materia prima abundante y con un bajo costo.

1.4. Valorización de la glicerina

Son diversas las rutas sintéticas que se pueden aplicar a la glicerina con el objetivo de obtener productos de alto valor agregado. La mayoría de estos procesos, como por ejemplo la oxidación, la ciclación, la condensación y las rutas bioquímicas; se encuentran sólo en etapas tempranas de desarrollo, lo cual es consecuente con el joven auge del biodiésel (15 años atrás). Sin embargo, existen otras rutas que se encuentran más afianzadas como el reformado y la hidrogenólisis, aunque todavía poseen problemas característicos de rendimiento coligados a bajas conversiones y/o generación de productos no deseados. La figura 1.6. esquematiza algunas de las más importantes rutas de valorización de la glicerina y en el anexo A se hace un recuento más o menos amplio de estas rutas, junto a los catalizadores empleados para las mismas, los avances significativos de cada una y los desafíos por enfrentar.

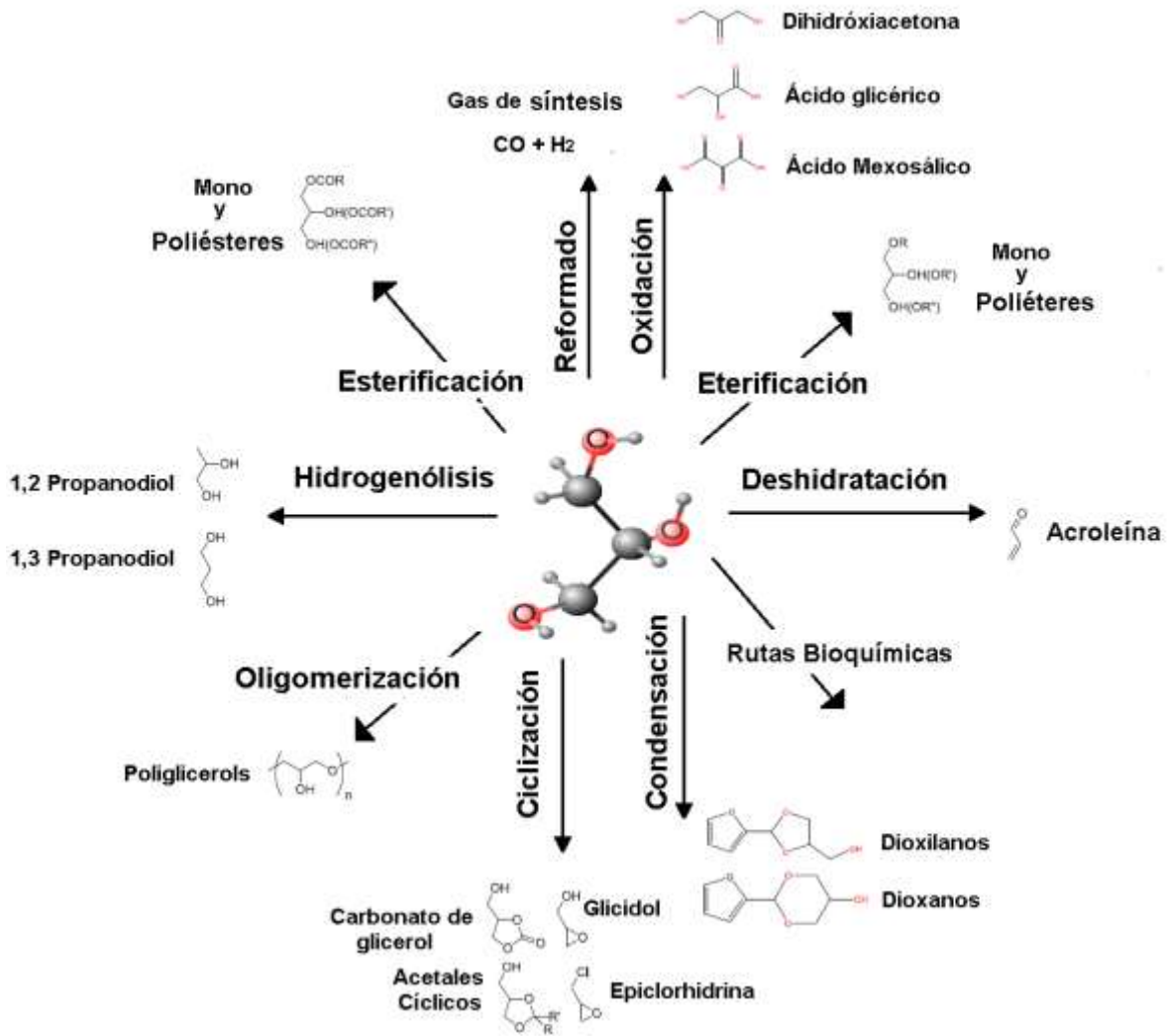


Figura 1.6. Rutas de valorización de la glicerina adaptada de [23, 27]

De las rutas de valorización de la glicerina, uno de los procesos más estudiados en los últimos 15 años es el reformado para la producción de gas de síntesis rico en hidrógeno. El efluente obtenido de las reacciones de reformado puede ser utilizado directamente en la producción de hidrocarburos por reacciones de *Fischer-Tropsch* o en la generación de energía eléctrica si es alimentada a pilas de combustible de membrana polimérica (*PEM*). Existen diversos tipos de reformados dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas y el uso o no de oxígeno en la reacción.

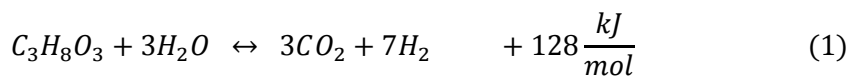
En general estos tipos de reformado al implementar glicerina como alimento tienen la ventaja ambiental de una generación neta de CO₂ nula, gracias a que dicho gas es consumido por el crecimiento de las plantas que dan origen nuevamente al biocombustible.

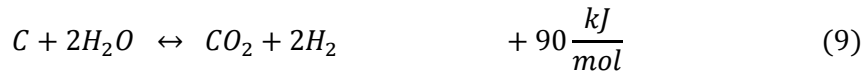
A continuación se describen las características más relevantes de los principales tipos de reformado aplicados a la glicerina, prestando especial interés en el reformado en fase acuosa.

1.5. Reformado en fase vapor

El reformado con vapor es un proceso ampliamente conocido en la industria petroquímica, pues es la principal ruta para la producción de hidrógeno en el mundo (más del 90%) [28]. A través de hidrocarburos de bajo peso molecular, vapor de agua y el empleo de catalizadores heterogéneos, se puede obtener gas de síntesis con alto contenido de hidrógeno. La glicerina puede ser empleada como materia prima en el reformado con vapor, sustituyendo eficazmente los hidrocarburos de origen fósil. Las condiciones de reacción requeridas para este tipo de reformado son por lo general altas temperaturas (400°C a 850°C), presión ambiental y relaciones de alimentación molar de glicerina y vapor de agua tan altas como 1/6 [29-31].

Las principales reacciones implicadas en el reformado con vapor se presentan a continuación:



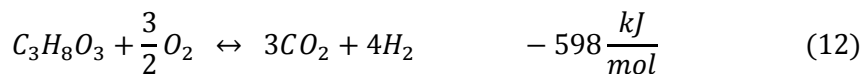
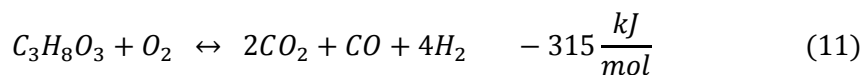
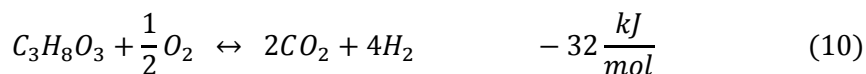


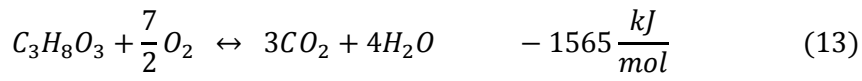
El obstáculo más notorio de este tipo de reformado radica en la imposibilidad de controlar el proceso en este intervalo de temperaturas, lo que incrementan los costos de operación y el consumo de energía, sin mencionar la inversión inicial de los materiales para la construcción de reactores y aditamentos [30].

En cuanto a los catalizadores empleados hasta el momento, las fases activas más estudiadas son: Ni, Co, Cu, Pt, Ru, Rh, Re, Ir; utilizando como soporte: C, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, MgO, SiO₂, La₂O₃, Y₂O₃, Zeolitas. Estos catalizadores presentan la dificultad inherente a la rápida desactivación por sinterización, formación de depósitos carbonáceos y destrucción de las estructuras catalíticas [31-32]. Finalmente, el alto contenido de CO y CH₄ en el efluente reactivo no permite su inmediato aprovechamiento en celdas de combustible con fines energéticos, teniendo que ser acoplados a otras etapas de reacción para disminuir dichos contenidos [33-36].

1.5.1. Reformado con oxidación parcial y Reformado autotérmico

Estos tipos de reformados se caracterizan por incluir en su reacción cantidades pequeñas de oxígeno (por debajo de la estequiométrica necesaria para la combustión completa). Debido a que la reacción de combustión es exotérmica, la energía desprendida de la combustión de la glicerina y sus productos es aprovechada para llevar a cabo las reacciones de reformado con menor consumo de energía y en el caso especial del reformado autotérmico, al optimizar la adición de oxígeno y vapor de agua, se elimina completamente cualquier suministro de energía externo. En estas clases de reformado se hacen importantes además de las reacciones ya mencionadas (reacciones 1-8), otras en las que el glicerol interactúa con el O₂ (reacciones 10-13) y en las que se pueden eliminar los depósitos carbonáceos formados en el conjunto de reacciones inversas de 6-9 (reacciones 14-15).





En cuanto a las condiciones de presión, temperatura, catalizadores utilizados, glicerol y oxígeno alimentado, las tres primeras son muy similares a las empleadas en el reformado con vapor, mientras que para las últimas se reportan relaciones de alimentación agua, glicerina, oxígeno cercanas a 9/1/0,4 [33].

La manipulación de las condiciones de reacción tanto en el reformado con vapor como en el reformado con oxidación parcial y el reformado autotérmico comparten las siguientes generalidades:

- 1) El incremento en la presión de operación decrece la selectividad a H₂.
- 2) El incremento de la temperatura de reacción generalmente favorece la producción de H₂.
- 3) Tanto la producción de H₂, como de CO₂ se ven favorecidas si la relación de alimentación agua/glicerol se incrementa.
- 4) Altas relaciones de oxígeno/glicerol alimentado (>0,38), dependiendo de la temperatura de operación empleada, conducen a una baja productividad de H₂.

Finalmente, si bien es cierto que existe un ahorro sustancial de la energía global externa requerida por el proceso y una eliminación parcial de la formación de coque con respecto al reformado con vapor, también es verdad que la materia prima para producir una cantidad equivalente de H₂ en el reformado con oxidación parcial y en el reformado autotérmico, es sustancialmente mayor con respecto al reformado con vapor, lo cual puede llegar a equilibrar los ahorros energéticos obtenidos gracias a la combustión del glicerol alimentado [37].

1.5.2. Reformado en condiciones supercríticas

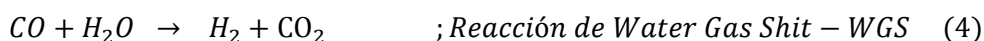
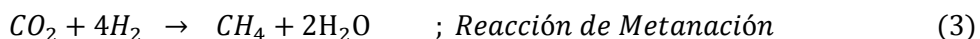
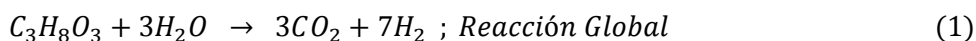
El reformado supercrítico es un proceso relativamente nuevo, que se caracteriza por ser llevado a condiciones de temperatura y presión por encima de las del punto crítico del agua (374 °C y 220,5 bar); a estas condiciones el agua posee propiedades híbridas entre el líquido y el vapor, lo cual favorece el proceso de reformado debido a su alta difusividad, baja viscosidad, capacidad para disolver líquidos y mayor poder oxidante [30].

Para el reformado supercrítico se han implementado tanto la catálisis heterogénea (Ru/Al₂O₃, Ni/M, con M=La₂O₃, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, ZrO₂ o YSZ), como la catálisis homogénea (KOH, NaOH, Na₂CO₃). Aunque suele haber mejor rendimiento con la primera, la segunda muestra altas selectividades y menor formación de coque [30, 38].

Entre las ventajas más relevantes de este proceso se encuentran, el corto tiempo de residencia (9 a 165 s) con conversiones completas de glicerol, selectividad de C muy alta a CO₂ (bajo contenido de CO, CH₄, e hidrocarburos de bajo peso molecular en el efluente producto) y la posibilidad de emplear o no catalizadores. Entre las desventajas del proceso figuran, la pérdida de selectividad con temperaturas por debajo de 600 °C en presencia o ausencia de catalizador, altos costes de inversión inicial en los equipos empleados, altos costes de operación y problemas de seguridad adjuntos a dicha operación.

1.5.3. Reformado en fase acuosa (RFA)

La glicerina también puede ser implementada como materia prima para la producción de H₂ y derivados líquidos de alto valor agregado mediante el proceso de reformado en fase acuosa (RFA). En este proceso, la glicerina reacciona con H₂O en el estado líquido, para producir H₂, CO₂ y productos líquidos en presencia de un catalizador (Metal activo: Pt, Ru, Ni, Co, Rh, Pd), soportado (Al₂O₃, MgO, CeO₂, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, C) [39-45]. Las reacciones más relevantes en el RFA para la producción de gases se representan en las ecuaciones 1 a 4. Las reacciones en fase líquida presentan un mayor grado de complejidad y dependen del catalizador empleado.



El RFA se realiza a temperaturas entre 180 y 280 °C, y a presiones entre 15 y 50 bar, en reactores continuos o por lotes. El proceso implica la ruptura de los enlaces C-C y C-H en la molécula de glicerina para formar especies adsorbidas sobre la superficie catalítica (reacción 2); luego el CO es convertido en H₂ y CO₂ (reacción 4), sin embargo el CO₂ puede

reaccionar con el H₂ para producir metano (reacción 3 y 5). La selectividad hacia estas últimas se debe evitar pues decrece el rendimiento a H₂.

Entre las ventajas del proceso de reformado en fase acuosa se tiene:

- Elimina la vaporización de agua e hidrocarburos oxigenados, reduciendo los requerimientos energéticos para el proceso de producción de H₂.
- Obtención de H₂ con un menor contenido en CO, debido a que las bajas temperaturas favorecen la reacción de conversión de gas por agua (reacción 4).
- Se minimizan las reacciones indeseadas de descomposición de hidrocarburos, las cuales son características de trabajar a altas temperaturas.
- El efluente gaseoso de la reacción rico en H₂ puede ser efectivamente purificado usando un proceso de adsorción a diferentes presiones o usando tecnologías de membrana.

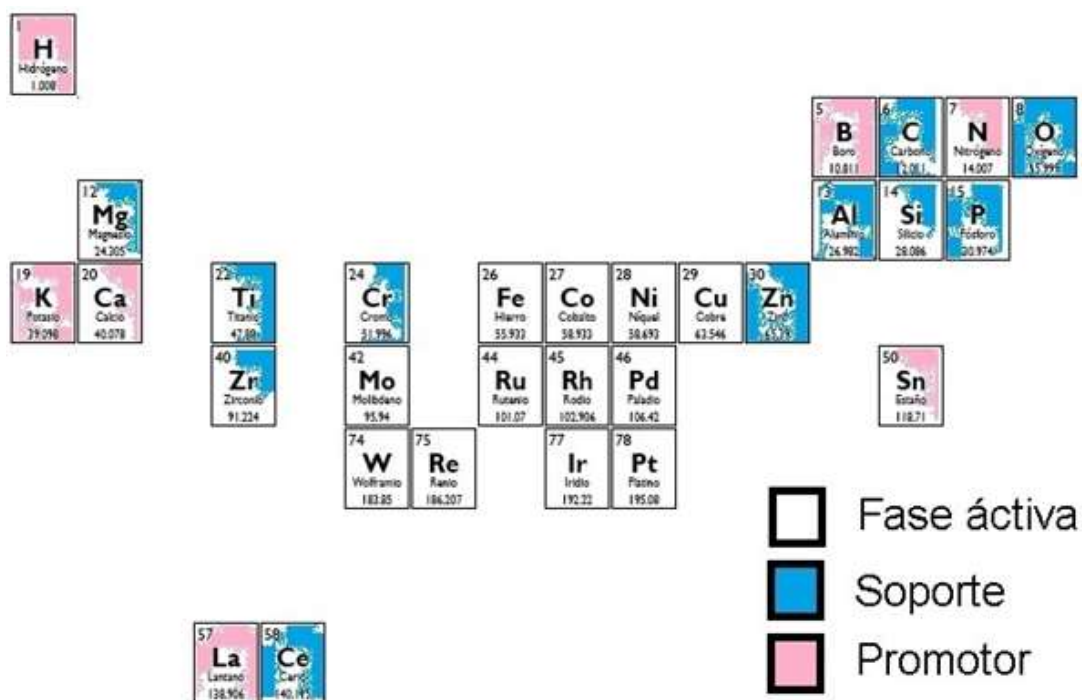


Figura 1.7. Elementos que han sido empleados en el RFA de glicerina (ver anexo B)

En el anexo B, se condensa una revisión extensa de las investigaciones llevadas a cabo en el proceso RFA de glicerina, donde se muestran los materiales catalíticos empleados hasta

el momento y algunas características relevantes en el proceso, tales como la presión, temperatura, concentración de glicerina en el alimento, configuración del reactor, selectividad, conversión entre otras.

Por otro lado, en la figura 1.7. se presentan las fases activas más utilizadas en el RFA de glicerina, que sirve para hacerse una idea de la extensión con que en catálisis heterogénea se ha estudiado este proceso.

En general de la revisión bibliográfica se puede evidenciar que mientras Pt, Pd, Ni, Re y Ru exhiben actividades relativamente altas para la reacción de reformado, sólo Pt y Pd muestran también relativamente alta selectividad para la producción de H_2 . Estas tendencias sugieren que los catalizadores activos para reacciones de RFA deben poseer también una alta actividad catalítica para la reacción de *WGS* y suficiente actividad catalítica para el rompimiento de enlaces C-C. Por otra parte, los catalizadores de Pt y Pd muestran una baja actividad para las reacciones de rompimiento del enlace C-O y la reacción de metanación, así como para las reacciones de *Fischer-Tropsch* entre los productos de reformado, es decir CO/CO_2 e H_2 .

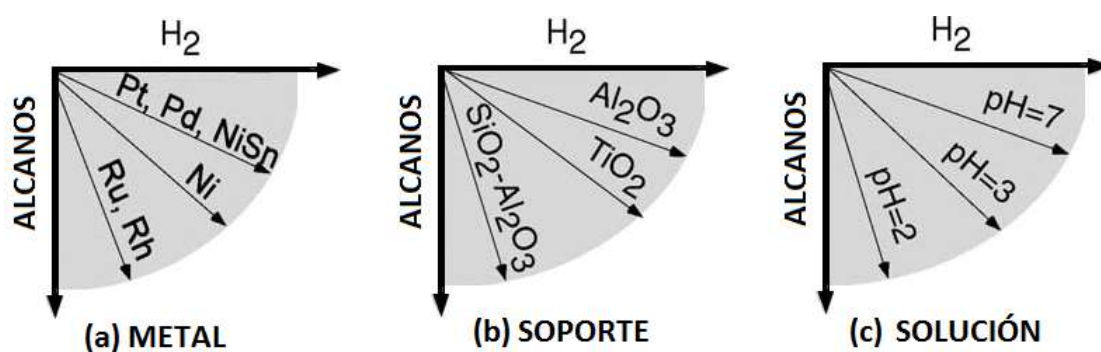


Figura. 1.8. Factores que influyen en la selectividad del proceso de RFA. Adaptado de [39]

Sobre esta base, los catalizadores basados en Pt fueron identificados como sistemas prometedores para el estudio del RFA de glicerina, debido a su buena actividad catalítica y su alta estabilidad. Catalizadores basados en Ni son también atractivos a pesar de su tendencia a producir alcanos. Otras características importantes en el RFA se presentan en la figura 1.8.

Es importante también en el RFA la elección del soporte, ya que este puede influir de manera significativa en la selectividad a H_2 , siendo los soportes básicos los más adecuados para este fin; hasta el momento los mejores soportes probados en esta reacción han sido: MgO , CeO_2 , y Al_2O_3 . De igual forma los pH alcalinos en la solución agua:glicerina favorecen la selectividad a H_2 . Teniendo en cuenta las consideraciones antes descritas se procedió a la selección del sistema catalítico a trabajar en esta investigación.

1.6. Selección del catalizador

A partir de la revisión bibliográfica (anexo B), se han identificado tres características importantes para la producción selectiva de H_2 por RFA de glicerol: 1) una elevada capacidad de la ruptura de los enlaces C-C y C-H, 2) una baja tendencia por la ruptura del enlace C-O y 3) una baja afinidad por la alquilación, lo que redundaría en un catalizador estable y con baja producción de depósitos carbonáceos. Se puede adicionar además que el catalizador para este proceso deberá también 4) poseer alta actividad en la reacción de WGS [34-35]. Finalmente, es deseable que el catalizador trabaje por largos periodos sin sufrir desactivación, manteniendo una alta selectividad a H_2 en las condiciones óxido-reductoras del RFA. En este aspecto, entre las principales razones de desactivación de los catalizadores empleados hasta el momento figuran, el bloqueo de los sitios activos por deposición de coque [46-47], la oxidación de la fase activa del material catalítico (transformación de la fase metálica activa y del soporte) [48-50] y la pérdida de fase activa por lixiviación [51].

Si bien es cierto que hasta el momento se han probado un sinnúmero de materiales de diversa índole, desde heteropoliácidos hasta materiales máficos y soportados (de metales nobles y de transición), no se ha podido encontrar un catalizador que posea una buena actividad y selectividad a H_2 en el RFA, sin estar exento de los problemas asociados a la desactivación, representando un problema típico de la catálisis heterogénea y el diseño de materiales.

En trabajos previos realizados en el grupo de investigación [52-55] se propone el mejoramiento de las fuerzas de interacción entre el soporte catalítico y el agente activo, como respuesta a la desactivación, utilizando estructuras definidas de tipo fluorita como catalizador, toda vez que estas admiten la integración inicial de la fase activa al soporte, elevando en gran manera la dispersión del metal y su interacción con dicho soporte,

mientras se restringe la movilidad superficial de la fase activa durante la reacción, evitando la sinterización.

Es importante precisar que una estructura definida es aquella formada por metales (A, B) de estado de oxidación y coordinación bien establecidas. Esta estructura está influenciada por la relación A/B, por la naturaleza de los cationes A y B (estado de oxidación y coordinación) y el radio iónico de los cationes A y B. Las estructuras más clásicas se denominan óxidos bimetálicos o binarios, lo cual significa que están conformadas, además del oxígeno, por dos elementos, uno de los cuales generalmente es del grupo alcalinotérreo o de tierras raras, y el otro es un metal noble o de transición. Las estructuras definidas más conocidas se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Óxidos en estructuras definidas. Adaptado de [54]

Estructura	Fórmula	Coordinación		Oxidación	Ejemplo
		A	B		
Espinel	AB_2O_4	4	6	$A^{2+} B^{3+}$	$MgAl_2O_4$
Fluorita	$A_2B_2O_8$	8	6	$A^{4+} B^{4+}$	$Ce_2Zr_2O_8$
Pirocloro	$A_2B_2O_7$	8	6	$A^{3+} B^{4+}, A^{2+} B^{5+}$	$Sm_2Sn_2O_7$
Perovskita	ABO_3	12	6	$A^{3+} B^{3+}, A^{2+} B^{4+}$	$LaCoO_3$

Las principales ventajas presentes en las estructuras definidas en cuanto a su desempeño como catalizadores, con respecto a los materiales soportados, se describen a continuación:

- Son estructuras predecibles, con alta reproducibilidad en el método de preparación.
- La especie activa se extiende de forma homogénea en la estructura, generando un alto grado de dispersión, lo que constituye un efecto de dilución.
- La especie activa presenta fuerte interacción con la estructura, lo que resulta en menor movilidad superficial de la misma en comparación con la presente en un soporte clásico.
- La estructura se utiliza como depósito de la especie activa, la cual se puede activar

progresivamente, mediante métodos de reducción programada.

Las propiedades de los materiales en estructuras definidas podrían ser útiles para afrontar la reacción de RFA de glicerina. Además, el conocimiento de las características de este tipo de materiales y su ensayo en diversas reacciones [31, 51-56], generado por el grupo de investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos de la Universidad Nacional de Colombia podría servir de punto de partida para el empleo de estos materiales en el RFA de glicerina.

1.6.1. Óxido de Ce-Zr

El óxido de cerio (CeO_2) es conocido por sus propiedades redox, presentando fuerte actividad catalítica en las reacciones de oxidación y reformado [57-58]. Las propiedades redox de CeO_2 están relacionadas con su estructura cristalina tipo fluorita. La estructura de la fluorita es cúbica centrada en las caras (FCC) de cationes (Ce^{4+}), donde los aniones (O^{2-}) están situados en los agujeros tetraédricos y los agujeros octaédricos están vacíos.

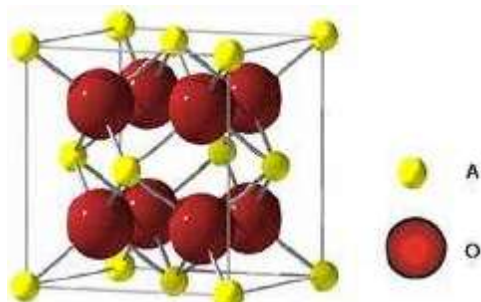


Figura 1.9. Esquemización de la estructura tipo fluorita CeO_2 (A- Ce^{4+} , o- O^{2-}). Adaptado de [59]

Los orificios octaédricos son más grandes que los agujeros tetraédricos ocupados por los aniones de oxígeno. Debido a esta característica, los aniones de oxígeno tienden a moverse en los orificios octaédricos y se favorece la movilidad de oxígeno dentro de la estructura de la fluorita. Lo anterior confiere al CeO_2 excelentes características para ser utilizado en la reacción de WGS y por ende de RFA [60-61].

Una forma de mejorar las propiedades catalíticas del CeO_2 como soporte, es mediante la adición a la estructura de Zr (ocupando lugares B en la estructura fluorita, ver tabla 1.2.), ya que este permite incrementar la capacidad de almacenamiento de oxígeno en la estructura fluorita, facilitando ciclos de reducción $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, mientras se evita la sinterización de los cristallitos de Ce [62]. Finalmente la estructura Ce-Zr podría favorecer la fácil regeneración

del catalizador después de los ensayos catalíticos, gracias a dicha capacidad de establecer ciclos redox, eliminando los depósitos de carbón que pudieran formarse durante la reacción.

1.6.2. Óxido de Ce-Zr-Co y Ce-Zr-Co-Rh

Por sí sola, la estructura Ce-Zr no presenta una actividad y selectividad significativa a H₂ en el RFA, por lo tanto se hace necesario la incorporación de metales activos (nobles y/o de transición) que mejoren estos dos parámetros. Vargas [52] incluyó la fase activa (Co) para ser probada en el reformado con vapor de etanol, la cual pudo integrarse parcialmente a la malla del óxido Ce-Zr por la sustitución parcial del Zr, encontrando que existía buena interacción entre el cobalto y la estructura fluorita, permitiendo una fácil oxidación y reducción de la estructura catalítica. No obstante el mejoramiento de la estabilidad y selectividad de estos catalizadores a H₂, se vio afectada por la aparición de hidrocarburos en los gases de producto (CH₄, C₂H₄, C₃H₆), lo cual claramente disminuyó la selectividad a H₂.

La inclusión de Rh en la estructura fluorita (por la sustitución parcial del Zr), también ha sido estudiada [31, 33, 53, 56], encontrando que el Rh en dicha estructura incrementa el número de horas en las que el catalizador mantenía la conversión al 100% (en el reformado con vapor de etanol, Ce-Zr-Co-Rh 30 veces mayor con respecto a Ce-Zr-Co), debido a la supresión de la formación de depósitos carbonáceos.

El efecto de la inclusión del metal noble se comparó también [31, 33, 63], siendo los metales Rh y Ru los elegidos con el empleo de la estructura Ce-Zr-Co, para determinar cuál de estos dos metales poseía el mejor desempeño catalítico en el reformado con vapor de glicerina. Optimizando además la relación Ce/Zr en la estructura, tomando como factores de respuesta en ambos objetivos el rendimiento a H₂, la estabilidad y la capacidad de regeneración del catalizador. Encontrándose que dentro de los materiales sintetizados el que mejor desempeño catalítico tenía, fue el poseedor de una fórmula molecular de Ce_{2,59}-Zr_{0,91}-Co_{0,47}-Rh_{0,03}O_{8-δ}.

1.6.3. Óxido de Ce-Zr-Co-Pt y Ce-Zr-Co-Rh-Pt

Tomando como punto de partida el conocimiento de materiales plurimetálicos en estructura

tipo fluorita y la ventaja de su uso como catalizadores en reacciones de reformado; el presente trabajo de tesis abordó la reacción de reformado en fase acuosa de glicerina con el empleo de catalizadores tipo fluorita, donde se comparó el efecto de la inclusión del Pt en la estructura Ce-Zr-Co y Ce-Zr-Co-Rh trabajadas por Vargas *et al* [32, 52] y Araque *et al* [33, 56, 63], para determinar cómo éste afecta a la actividad y selectividad de dicha reacción.

Hasta el momento el Pt ha demostrado ser la mejor fase activa monometálica para el RFA de glicerina [45, 48, 64], siendo superado en algunos aspectos solamente por sus contrapartes bimetálicas Pt-Ni [47, 51], Pt-Fe [16, 65], Pt-Cu [66], Pt-Co [65-67], Pt-Re [30, 68], Pt-Ru [69], Pt-Pd [66], Pt-Ir [70], Pt-Rh [71-72]. Es de especial interés en esta investigación, la inclusión de dos fases activas bimetálicas Co-Rh, Co-Pt y una fase trimetálica Co-Rh-Pt, no probadas con anterioridad en esta reacción y su interacción con la estructura tipo fluorita Ce-Zr. Los resultados encontrados en otras reacciones similares al RFA de glicerina, sugieren que estos materiales podrían mostrar resultados promisorios de actividad y selectividad a H₂ en dicha reacción (RFA) [31, 33, 52, 53, 56]

1.7. Comentarios acerca de la selección del catalizador

El grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, ha estudiado el aprovechamiento de la glicerina exbiodiésel por intermedio de varias reacciones incluyendo la esterificación, la oxidación selectiva, la eterificación y el reformado en fase gaseosa [73-76]. En este mismo sentido el grupo ha realizado trabajos en colaboración con la Universidad de Strasbourg, en los que se ha examinado el uso de catalizadores metal noble o metal de transición sobre óxidos de Ce y Zr en estructura definida para reacciones de reformado en fase gaseosa de isooctano y metano [62]. Por otro lado, en el Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos materiales (LICATUC) de la Universidad de Cartagena se ha diseñado, montado y probado una planta a escala laboratorio para el reformado catalítico en fase acuosa de glicerina para la producción de hidrógeno [77]. Este trabajo se incluye en este campo de investigación sobre la valorización de la glicerina subproducto del biodiésel y aporta al conocimiento tanto de las reacciones de reformado en fase acuosa de glicerina, así como en el material catalítico utilizado en esta reacción.

Capítulo 2. Análisis termodinámico del RFA de glicerina

Si se desea la producción eficiente de H_2 o cualquier otro derivado líquido de alto valor agregado mediante el RFA de glicerol, después de realizar la selección del material catalítico a emplear, es también importante la selección acertada de las condiciones de proceso que hagan factible la transformación química de la glicerina a dichos productos. Las variables de proceso como temperatura, presión y porcentaje de glicerol en el alimento, juegan un papel sobresaliente al respecto, ya que mediante su correcta elección es posible favorecer la formación de los productos deseados y minimizar la aparición de los productos indeseados. Si bien es cierto que sólo a través de la experimentación es posible optimizar dichas condiciones hasta alcanzar las de interés para uno o varios productos en particular, es el análisis termodinámico el que facilita un punto de partida sólido para iniciar dicha optimización.

En este trabajo, para encontrar las condiciones de reacción que maximizaran la producción de H_2 y CO_2 como productos finales del reformado y minimizar la aparición de CO e hidrocarburos C_1 y C_2 se utilizó el simulador *ASPEN PLUS™*. Haciendo uso de las herramientas de cálculo *Aspen Propertys* y *Reactor de Gibbs* se determinó cuáles condiciones de temperatura, presión y porcentaje de glicerol en el alimento, son las convenientes para alcanzar los objetivos del RFA. El enfoque de cálculo sobre la reacción de reformado que se emplea con estas herramientas es no estequiométrico de minimización de la energía libre de Gibbs, para determinar las composiciones en el equilibrio. Este método es útil cuando la información disponible sobre el esquema de reacción es limitada o nula, siendo adecuada en particular para RFA de glicerina, pues ha sido objeto de pocos estudios termodinámicos.

2.1. Especies en el equilibrio termodinámico

Se debe tener en cuenta antes de emplear cualquier simulador como herramienta de trabajo, que los resultados obtenidos de la simulación vendrán a ser útiles siempre y cuando se elija el modelo termodinámico apropiado, es decir, aquél que tome en cuenta los rangos

de aplicabilidad referentes a las condiciones del proceso y a la naturaleza de los componentes que participan en el cálculo. En este sentido, en el RFA de glicerina se manejan presiones intermedias, lo cual conllevó a realizar una selección más detenida del modelo termodinámico que se empleó en esta simulación. Para tal fin se utilizó el árbol de decisión propuesto por Carlson [78] para la selección del modelo termodinámico acorde con las características del RFA, dando como resultado de dicha elección la ecuación de estado de Peng-Robison modificada con las reglas de mezclado de Wong Sandler [79]. La tabla 2.1. registra los diferentes compuestos contemplados en este análisis.

Tabla 2.1. Compuestos relevantes en el RFA

No Condensables	Condensables
H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄	Alcoholes: CH ₃ OH (metanol), C ₂ H ₅ OH (etanol), C ₃ H ₇ OH (propanol)
C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Dioles: HO(CH ₂) ₂ OH (etilenglicol) HO(CH ₂) ₃ OH (1,3-propanodiol) HOCH ₂ (OH)CH ₂ CH ₃ (1,2 propanodiol o propilenglicol)
	Aldehídos : HCHO (formaldehído), CH ₃ CHO (acetaldehído), C ₂ H ₅ CHO (propionaldehído), CH ₂ =CHCHO (acroleína)
	Ácidos: CH ₃ COOH (ácido acético), C ₂ H ₅ COOH (ácido propiónico) CH ₃ CH(OH)COOH (ácido láctico)
	Cetonas: CH ₃ C(O)CH ₃ (acetona), CH ₃ C(O)CH ₂ OH (hidroxiacetona)

2.1.1. Especies no condensables

Con el fin de entender a fondo el comportamiento del sistema de reacciones del RFA, se dividió el análisis entre la fase gaseosa y la fase líquida, teniendo como base que la primera está constituida principalmente por los gases no condensables (más agua y glicerina) y la segunda por las sustancias que pueden ser condensables (ver tabla 2.1.).

En la Figura 2.1. se presenta la evolución de la energía libre de Gibbs de formación (ΔG°_f) en función de la temperatura a 50 bar, de los posibles constituyentes (no condensables) de la mezcla reaccionante. Los compuestos considerados son hidrógeno, metano, agua, glicerol, etano, etileno, monóxido y dióxido de carbono.

Es posible observar de primera mano que los hidrocarburos C₁ y C₂ son inestables a altas temperaturas, por debajo de 500 K el metano y en menor proporción el etano son más propensos a permanecer estables, siendo el etileno el único que no es estable en todo el rango de temperatura analizado. Si se desea restringir termodinámicamente la aparición del

metano y el etano de los productos de reacción del RFA, este tendría que ser trabajado por encima de 800 k (para el metano) y por encima de 450 K (para el etano).

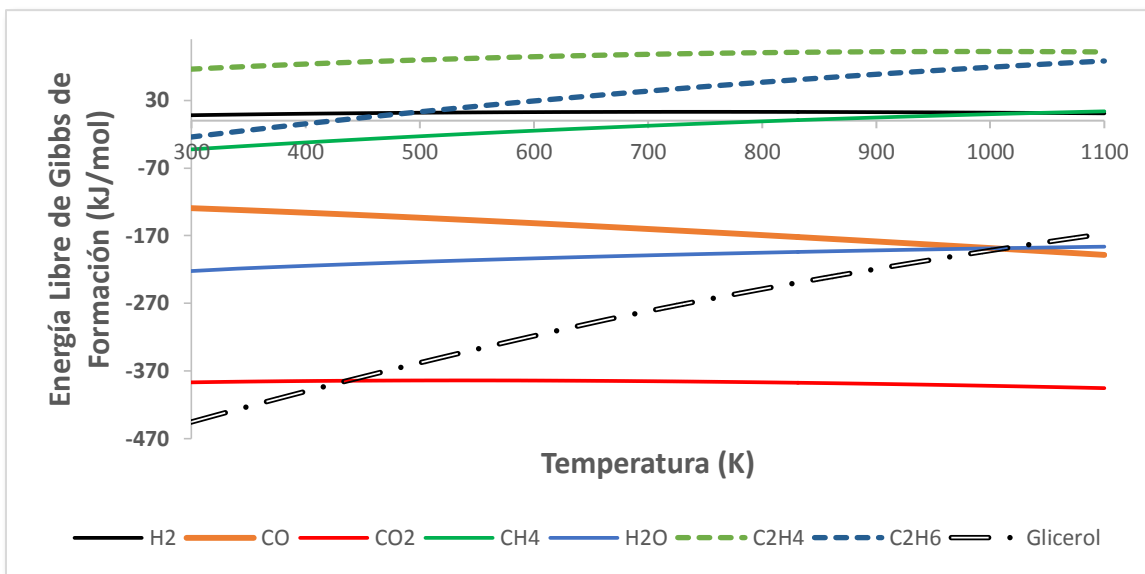


Figura 2.1. Evolución de la energía libre de formación de los posibles constituyentes gaseosos de la mezcla reaccionante en el RFA en función de la temperatura

Por otro lado, en cuanto al H₂, el H₂O y el CO₂ se podría decir que su estabilidad no varía significativamente con la temperatura, caso contrario del CO que si mejora un poco su estabilidad al aumentar la temperatura. En términos generales sin tener en cuenta la glicerina, los valores de energía libre de Gibbs más negativos los poseen CO, H₂O y CO₂, por lo tanto, es posible suponer que la mayoría de los átomos de carbono y oxígeno se convertirán preferencialmente a estos tres compuestos. Se puede entonces concluir hasta ahora, que si lo que se quiere es maximizar la producción de H₂ en el RFA, se debe trabajar a temperaturas lo suficientemente altas para evitar el favorecimiento de la aparición de hidrocarburos, pero no lo suficiente para que se favorezca aún más la estabilidad del CO, teniendo en cuenta además que el empleo de altas temperaturas significan mayores presiones de operación para garantizar que el agua permanezca en estado líquido, requisito fundamental en el RFA.

Profundizando un poco más en el comportamiento de estos compuestos, en la figura 2.2. se grafica el producto de las energías libres de formación de las reacciones relevantes en el RFA de glicerina.

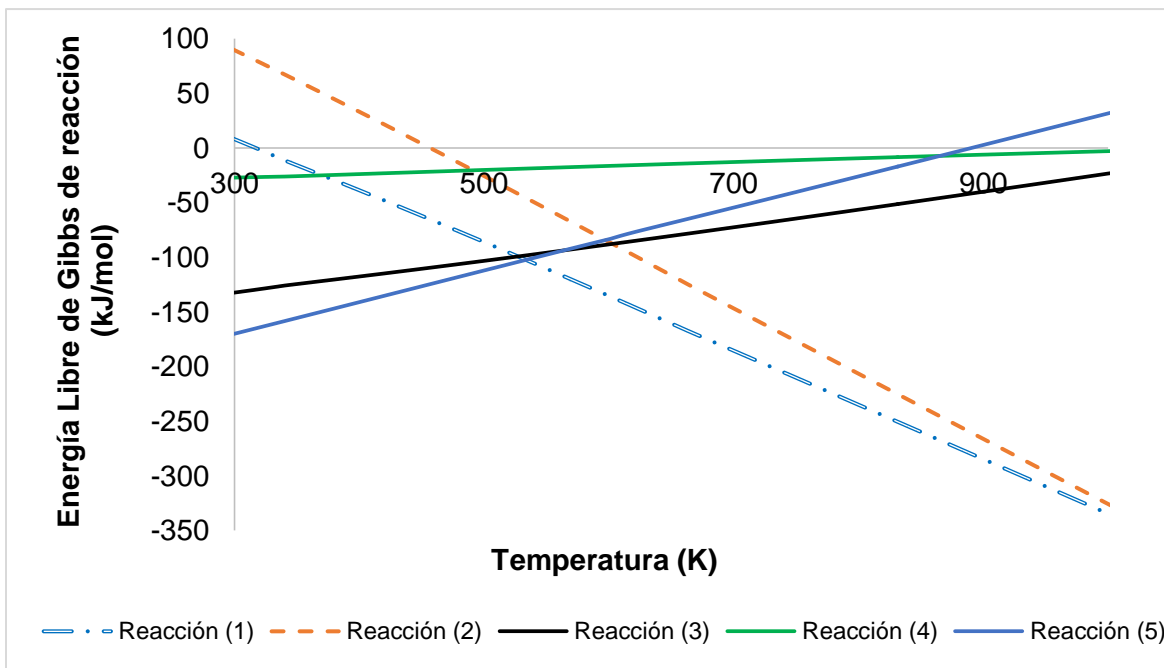
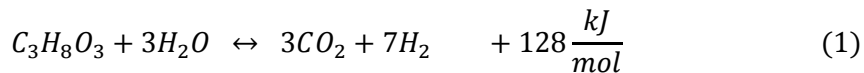


Figura 2.2. Evolución de la energía libre de formación de las reacciones implícitas en el RFA de glicerol. Ver sección 1.5.1 y 1.5.5

De primera vista, según el principio de Le Chatelier las reacciones endotérmicas 1 y 2 son favorecidas al aumentar la temperatura, mientras las reacciones endotérmicas 3-5 son afectadas por este incremento, siendo el aumento o la disminución directamente proporcional al valor de la entalpía, por ser la ΔG° función de la misma. En este sentido la contribución de la reacción de descomposición de la glicerina (2) a la reacción global (1) se hace mayor a medida que aumenta la temperatura, caso contrario de la reacción de WGS (4). Adicionalmente se puede decir para las reacciones de metanación 3 y 5 que por debajo de 575 K, la manera preferencial de producir metano es mediante la reacción 5 y por encima

de este valor la reacción 3 se hace más importante. Lo anterior está directamente relacionado con la disminución en el valor de la energía libre de Gibbs de formación del CO, a expensas del incremento de la temperatura.

2.1.1.1. Influencia de la presión en las especies no condensables

Utilizando la herramienta de cálculo “*reactor de Gibbs*” del simulador *ASPEN PLUS™*, se simuló un reactor de equilibrio cuya corriente de entrada estaba constituida únicamente por agua y glicerina. Se tuvo en cuenta el comportamiento de tres condiciones de proceso fundamentales para definir la operación de dicho reactor, la presión, la temperatura y porcentaje de glicerol en el alimento. En principio dos de estas variables se dejaron fijas, variándose la tercera teniendo en cuenta el rango común encontrado en la literatura (ver anexo B). Posteriormente con los resultados obtenidos se acotaron dichos rangos para refinar el análisis.

La influencia de la presión es evaluada en la figura 2.3. Se aclara que dentro de esta figura, se graficó el comportamiento del CO en el eje secundario a la derecha, debido a que los valores de producto normalizado de este gas son bastante menores con respecto a los otros gases. Adicionalmente se obviaron los gases C₂H₄ y C₂H₆, pues sus valores estuvieron 3 órdenes de magnitud más bajos con respecto al CO.

Se diferencian en la figura 2.3. dos zonas de influencia de la variable presión. La zona 1 de 1 hasta 31 bar y la zona 2 de 31 bar en adelante. En la primera zona se observa que la formación de productos como H₂, CO₂ y CO disminuye al aumentar la presión, mientras que para CH₄ y H₂O el comportamiento es el inverso, es decir, aumenta su formación con el incremento de esta variable. En el caso particular del H₂ claramente se observa su disminución a expensas del aumento en la cantidad de metano (reacciones 3 y 4). La zona 2 por su parte establece que la formación de los gases estabiliza sus valores y que un aumento en la presión por encima de 31 bar no afecta significativamente dichos valores. Es un punto a tener en cuenta la anterior observación, pues a partir de la segunda zona para la temperatura y porcentaje de glicerol alimentado, la formación de los productos gaseosos no condensables empieza a ser una función muy débil de la presión.

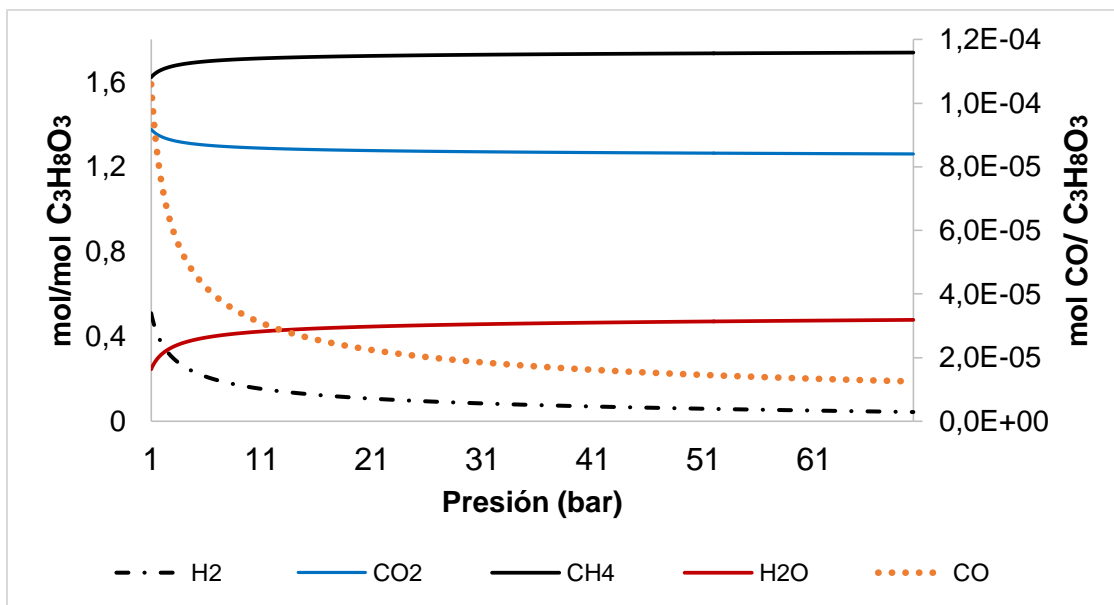


Figura 2.3. Producción normalizada de las especies no condensables en el efluente del RFA en función de la presión, T= 225 °C y 10% de C₃H₈O₃ en el alimento

Para las variables temperatura y porcentaje de glicerol en el alimento se tuvieron en cuenta las regularidades encontradas en la variable presión, es así como se fijó en adelante para la presión el valor de 32 bar en el resto de las simulaciones.

2.1.1.2. Influencia de la temperatura en las especies no condensables

La figura 2.4. registra la influencia de la temperatura en la formación de gases no condensables. Se aclara que dentro de esta figura, se graficó el comportamiento del H₂O en el eje secundario a la derecha, teniendo en cuenta que los valores negativos en esta variable denotan el consumo de parte del agua que fue alimentada al reactor.

Tres zonas se pueden diferenciar con facilidad en esta gráfica usando el H₂ como referencia, la zona A de 100 a 200 °C, la zona B de 200 °C a 755 °C y la zona C de 755 °C a 1000 °C.

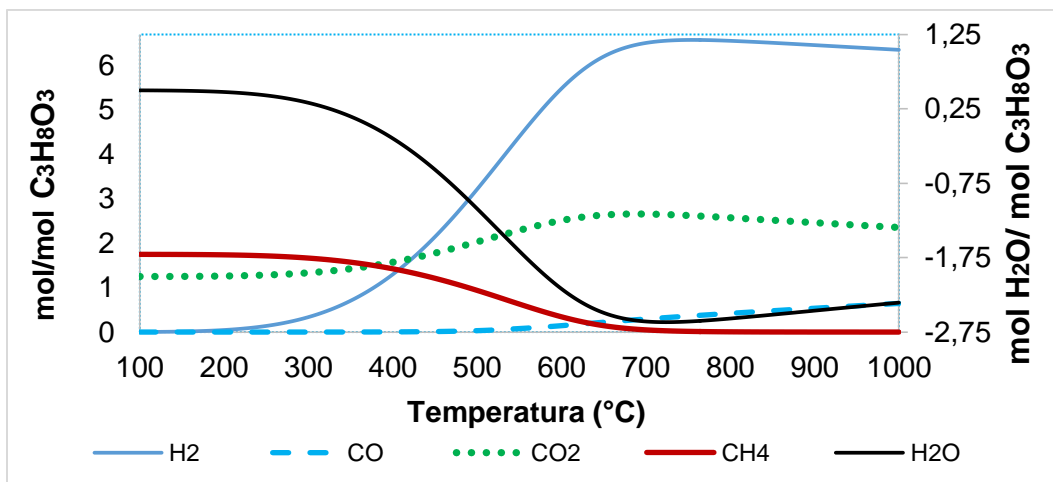


Figura 2.4. Producción normalizada de las especies no condensables en el efluente del RFA en función de la Temperatura. P= 32 bar y 10% de C₃H₈O₃ en el alimento

La zona A se caracteriza por poseer valores estables de formación en todos los compuestos, con una generación aproximada a cero de H₂ y CO, mientras que es máxima para CH₄ y mínima para el CO₂, el H₂O por su parte muestra un disminución casi que imperceptible. La zona B es la más dinámica en cuanto a las tendencias de formación de los gases no condensables, en primera instancia el producto de mayor interés (H₂) inicia un incremento exponencial hasta alcanzar un máximo a 775 °C, similar comportamiento plantea el CO₂ teniendo su máximo alrededor de los 690 °C. El metano por el contrario disminuye proporcionalmente al incremento de la temperatura, aproximando su valor a cero al finalizar la zona B. El CO por su parte a partir de 550°C inicia un incremento leve junto con la temperatura, este incremento es importante tenerlo en cuenta como límite de generación de H₂ libre de CO, de vital importancia para utilizar dicho H₂ en celdas de combustible PEM. Es evidente además que el consumo de agua es directamente proporcional a la generación de H₂. Finalmente en la zona C, se presenta una disminución débil en la generación de H₂ y CO₂, el cual es directamente proporcional a un tenue aumento en la generación de CO y H₂O. Tratando de establecer una relación del comportamiento de las especies en el equilibrio en el RFA, se plantean según la zona de influencia las reacciones que pueden estar controlando dicho equilibrio. En la tabla 2.2. se resume esta idea.

En la zona A, la descomposición del glicerol genera principalmente metano, monóxido de carbono y agua, estos dos últimos reaccionan para producir más metano, dióxido de

carbono y una pequeña fracción de hidrógeno. Es importante destacar que en esta zona el metano tiende a ser un producto mayoritario, por encima incluso del hidrógeno a pesar de estar favorecida la reacción de WGS, la explicación a esto se encuentra en la diferencia de los valores de ΔG°_f (ver figura 2.2) entre la reacción WGS (4) y las de metanación (3 y 5).

En la zona B la producción de hidrógeno se dispara ya que además de la reacción de descomposición de la glicerina y la WGS, empieza a adquirir relevancia la reacción inversa de metanación (3), lo anterior debido principalmente a que al aumentar la temperatura el metano se hace menos estable (ver figura 2.1).

Tabla 2.2. Reacciones termodinámicamente factibles de los componentes no condensables en el RFA de glicerina en función de la temperatura

Zona A	De 100 a 200 °C	$3C_3H_8O_3 \rightarrow 5CO + 4CH_4 + 4H_2O$ $4CO + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2$ $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
Zona B	De 200 a 755 °C	$C_3H_8O_3 \rightarrow 3CO + 4H_2$ $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
Zona C	De 755 a 1000 °C	$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$

En esta zona es donde la reacción de WGS tiene su mayor influencia. Teniendo en cuenta lo anterior, al realizar el estudio de la influencia del porcentaje de glicerol, se acotó dicho estudio a temperaturas desde los 180°C hasta los 300 °C para garantizar un aumento en la producción de H₂, disminución en la generación de CH₄ y bajo contenido de CO en el efluente reactor. Finalmente la Zona C parece estar controlada únicamente por la reacción de WGS inversa, ya que la disminución de CO₂ y de H₂ y el aumento de CO y H₂O tienen aproximadamente el mismo orden de magnitud.

2.1.1.3. Influencia del porcentaje de glicerol alimentado en las especies no condensables

En la figura 2.5. se grafican las tendencias de los diferentes compuestos no condensables de interés en el RFA a saber: H₂, CH₄ y CO, en función del porcentaje de glicerol alimentado para varias temperaturas, que como se había mencionado con anterioridad van de 180°C hasta 300°C, para una presión fija de 32 bar.

En la figura 2.5 a) se puede apreciar el comportamiento del hidrógeno en función del porcentaje de glicerol y la temperatura.

Para empezar, desde una concentración 0 hasta una concentración aproximada de 5%, la producción de H_2 tiene un crecimiento sostenido alcanzando un máximo en inmediaciones de esta última, posterior a dicho máximo, la producción de hidrógeno empieza a disminuir gradualmente hasta lograr un valor estable por encima de 90% de glicerina alimentada.

En cuanto a la temperatura se había anotado con anterioridad, que la producción de hidrógeno aumenta con el incremento de la misma. Es interesante observar además, la existencia de un salto abrupto en el aumento en la producción de hidrógeno entre las líneas de tendencia de 210 °C y 220 °C, siendo evidente que las líneas de 220 °C y 230 °C se superponen. En algunas investigaciones se ha reportado los alrededores de este punto como el óptimo de temperatura para la producción de hidrógeno por RFA [80]. De la figura 2.5. a) se extrajo la figura 2.5 b) en donde se graficaron los máximos de producción de H_2 en función de la temperatura y el porcentaje de glicerol alimentado, el cual se ubica más exactamente entre 5,1% y 4,1% para 180°C y 300°C respectivamente.

En la figura 2.5. c) se graficó el comportamiento del metano en función del porcentaje de glicerol alimentado, arrojando un incremento exponencial con respecto al crecimiento de dicha variable. También se pudo evidenciar que el cambio de temperatura en el rango analizado sólo disminuye en una fracción insignificante la generación de CH_4 .

Hay que mencionar además que en el caso de CO_2 (no mostrado) el comportamiento es idéntico, es decir un aumento exponencial con respecto al incremento en el porcentaje de glicerol alimentado, con la única diferencia que la línea de tendencia de 300 °C está en la parte superior y la línea de tendencia de 180 °C está en la parte inferior, contrario a lo que para el metano, lo que indica un aumento leve en la generación de CO_2 si se aumenta la temperatura de operación. En términos prácticos, se puede considerar la generación de metano y dióxido de carbono invariante en este rango acotado de temperatura.

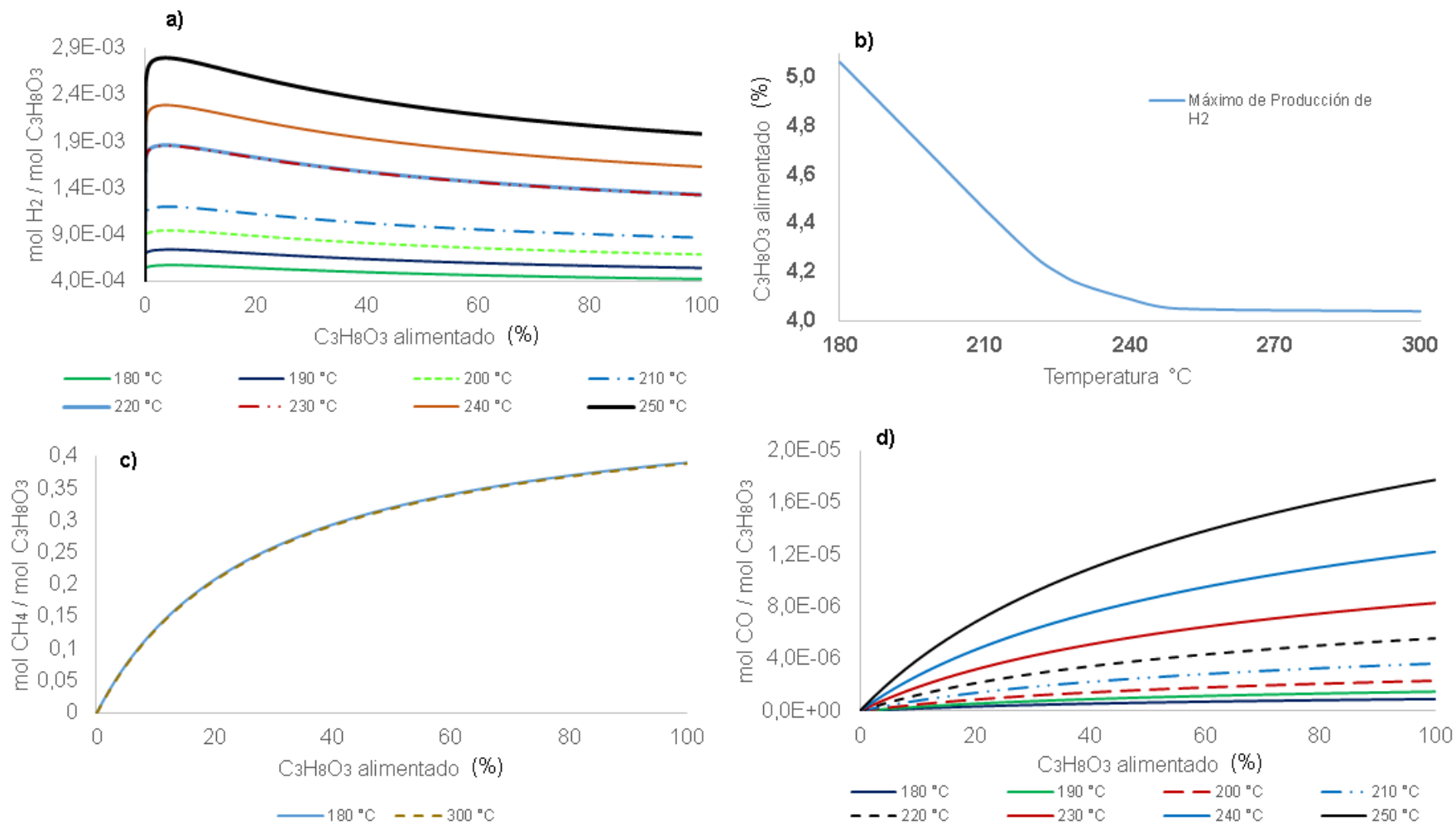


Figura 2.5. Influencia de la temperatura y el porcentaje de glicerol alimentado en la formación de los productos no condensables. a) H₂; b) Óptimo para la maximización de H₂; c) CH₄; d) CO. P= 32 bar

Finalmente en la figura 2.5 d) se analiza el comportamiento de la formación de CO en función del porcentaje de glicerol alimentado para varias isotermas de temperatura. Al igual que para el CH₄ y el CO₂, el CO aumenta exponencialmente su producción con el incremento en el porcentaje de glicerol alimentado. Es indudable que después de los 220 °C, el paso en el aumento en la producción de CO, se hace mayor a medida que se aumenta la temperatura para un mismo delta de temperatura, siendo para las temperaturas por debajo de 220°C aproximado a una constante. El conjunto de observaciones aquí descritas, confirman que las mejores condiciones descritas para el RFA de glicerol que maximizan la formación de no condensables, se encuentran ubicadas a partir de 200 °C, presiones mayores a 30 bar y concentraciones menores a 10% de glicerol.

2.1.2. Especies condensables

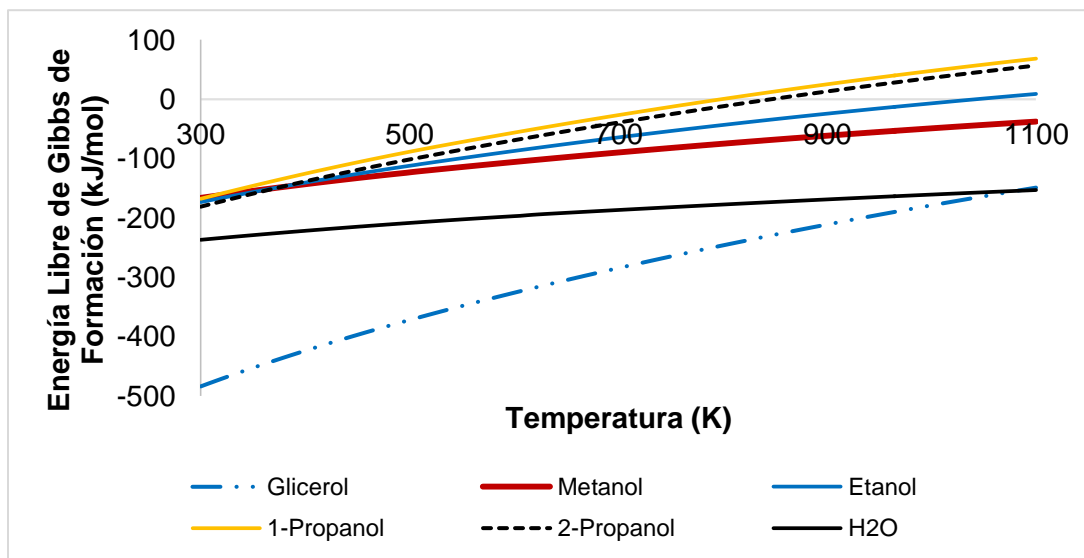


Figura 2.6. Evolución de la energía libre de formación de los posibles alcoholes presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol

De forma similar al tratamiento con los no condensables, los líquidos que posiblemente estén presentes en la reacción de RFA se analizaron bajo la concepción de las energías libres de Gibbs de formación. Con el fin de hacer más claro el estudio se dividieron los posibles productos de reacción según el grupo funcional principal en cada uno, es así como se conformaron 4 grupos principales: Alcoholes, Glicoles, Aldehídos y Ácidos y Cetonas (estos últimos dos en un mismo grupo). Vale la pena aclarar, que se incluyeron en todos los grupos las líneas de tendencia de los dos reactivos de RFA de glicerina, es decir el agua

y la glicerina, esto con el fin de comparar su estabilidad con los productos que puedan llegar a formar.

En la figura 2.6. se advierte el comportamiento de diversos alcoholes. En términos generales todos los compuestos analizados en esta gráfica disminuyen su estabilidad con el incremento en la temperatura (la variación del agua es mínima), además las estabilidades de todos los alcoholes analizados son menores con respecto a los reactivos de partida. A temperaturas por debajo de 400 K es termodinámicamente factible la formación indistinta de cualquiera de los alcoholes presentes en el análisis. Por encima de los 400 K la estabilidad empieza a disminuir en todos los alcoholes, teniendo la mejor estabilidad el metanol, conservando incluso valores negativos de ΔG_f° en todo el intervalo de temperatura analizado.

El segundo alcohol en estabilidad es el etanol, llegando tener valores positivos de ΔG_f° sólo hasta después de los 1042 °C a las condiciones de presión dadas. Por último en cuanto a estabilidad se encuentran los alcoholes de tres carbonos el 1-propanol y el 2-propanol, siendo este último levemente más estable, indicando la influencia del grupo -OH en la estabilidad del alcohol. El 1-propanol empieza a tener valores positivos de ΔG_f° por encima de los 799 °C, mientras el 2-propanol sólo hasta aproximadamente 50 °C después. Para los compuestos implicados en la gráfica 2.6. es cierto que la intensidad de los puentes de hidrógeno formados por las moléculas del compuesto en particular, podría explicar la estabilidad observada para cada uno de ellos, iniciando desde el glicerol y el agua los compuestos más polares y más estables de los aquí presentados y finalizando en el 1-propanol y el 2-propanol los menos polares y menos estables.

En la figura 2.7. se observa el comportamiento la ΔG_f° de los glicoles con respecto a la temperatura. En general todos los glicoles son estables en el intervalo de temperatura analizado y todos al igual que el glicerol pierden estabilidad al aumentar la temperatura de operación. Los glicoles por debajo de 550 K son incluso más estables que el agua. La presencia de múltiples grupos -OH, mejora significativamente la estabilidad y de forma análoga con los mono alcoholes, la extensión en la cadena es un factor diferenciador de la estabilidad a altas temperaturas, menor extensión en la cadena carbonada mayor estabilidad y viceversa, no teniendo influencia significativa por debajo de los 350 K.

El comportamiento de las ΔG_f° de los aldehídos (ver figura 2.8) es bastante diferenciada

entre sus miembros. Lo anterior tiene su origen en la extensión de la cadena carbonada propia de cada sustancia presente es este grupo y para el caso puntual de la acroleína su instauración en el carbón # 2 lo que le confiere menor estabilidad.

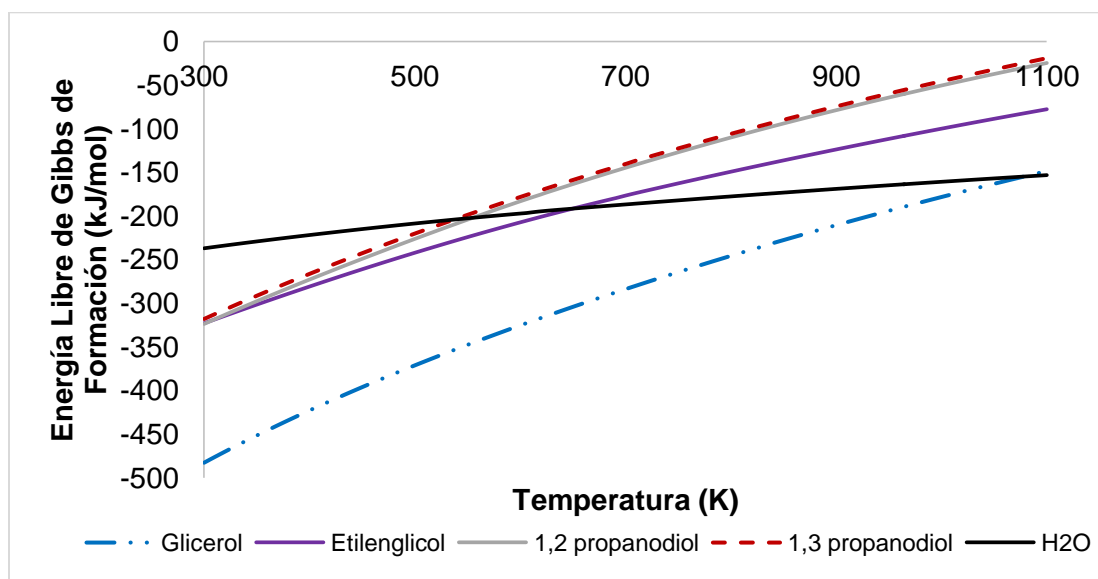


Figura 2.7 Evolución de la energía libre de formación de los posibles glicoles presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol

Al igual que con los alcoholes, el H₂O y la glicerina son más estables en todo el intervalo de temperatura que cualquier aldehído de la lista. Como era de esperarse el aldehído más estable es el de un sólo carbón, siendo su estabilidad en términos prácticos independiente de la temperatura. Es importante anotar que por debajo de los 890 K el compuesto menos estable de este grupo es la acroleína, pero por encima de este valor, el propionaldehído pasa a ser el menos estable, alcanzando incluso valores positivos de ΔG°_f por encima de 910 K.

Cuando se compara las cetonas con los ácidos orgánicos se puede concluir mediante la observación de la figura 2.9 que en general, los ácidos son siempre más estables que las cetonas. Entre las dos cetonas comparadas en este análisis, la hidroxiacetona es mucho más estable que la acetona. La explicación a este hecho tiene su origen en el grupo hidroxilo adicional que posee la hidroxiacetona con respecto a su contraparte la acetona, lo cual le permite mayores asociaciones intermoleculares.

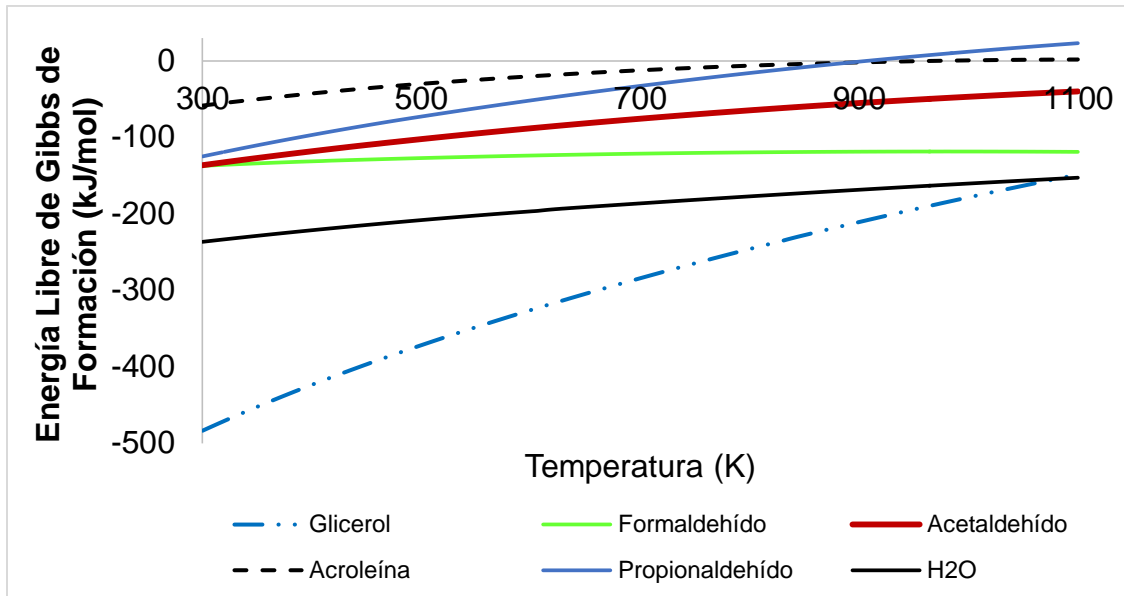


Figura 2.8 Evolución de la energía libre de Gibbs de formación de los posibles Aldehídos presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol

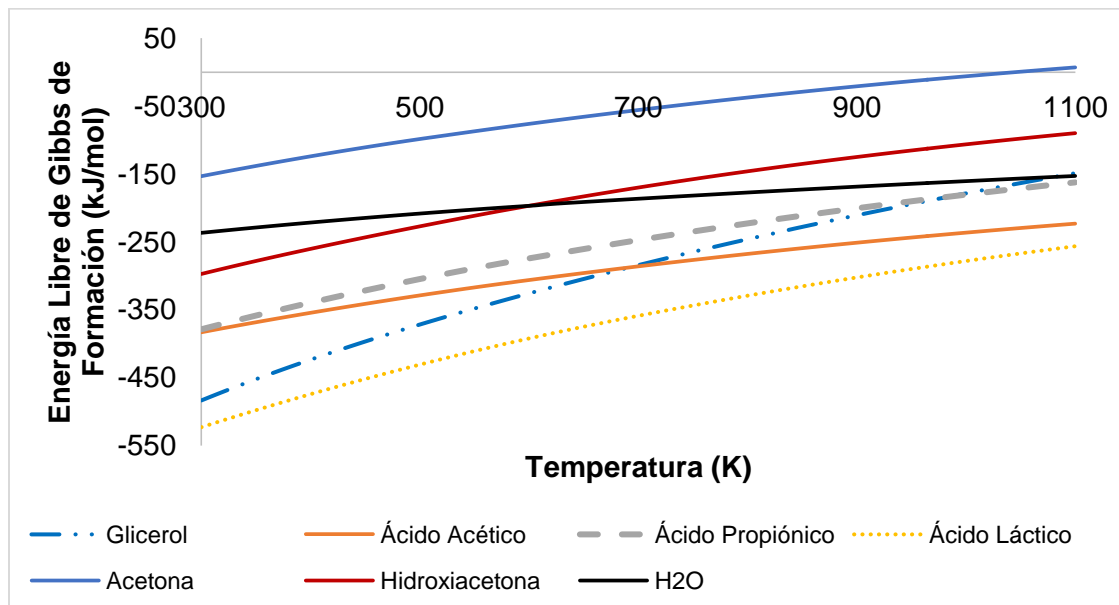


Figura 2.9 Evolución de la energía libre de Gibbs de formación de los posibles Ácidos y Cetona presentes en el RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol

Se puede anexar además que el comportamiento con respecto a la temperatura de la estabilidad es en alguna forma paralelo, disminuyendo con el incremento en la temperatura, manteniendo una diferencia promedio constante aproximada de 116 kJ/mol en los valores de ΔG° , lo que se puede considera como el valor cuantificado del aporte de dicho grupo –

OH adicional a la estabilidad de la hidroxiacetona. Finalmente como muy pocos compuestos analizados hasta el momento por debajo del 600 K la hidroxiacetona es medianamente más estable que el agua, invirtiéndose la tendencia por encima de dicho valor de temperatura.

Volviendo a los ácidos orgánicos, estos son en general más estables que el agua en todo el intervalo de temperatura analizado, e incluso para el caso concreto del ácido láctico es el compuesto con los valores de ΔG°_f , más bajos, superando incluso a los de la glicerina. Para este ácido existe un aporte adicional de un grupo hidroxilo en el carbón # 2. Se puede corroborar además, por las tendencias observadas que el grupo carboxilo en los ácidos orgánicos permite una mejor asociación intermolecular que los mismos grupos hidroxilos.

2.1.3. Influencia de la temperatura en las especies condensables

Similar al tratamiento aplicado a los no condensables, se verificó el comportamiento de los constituyentes en la fase líquida con respecto a la temperatura en un reactor de equilibrio. (Herramienta de cálculo “reactor de Gibbs”, ASPEN PLUS™).

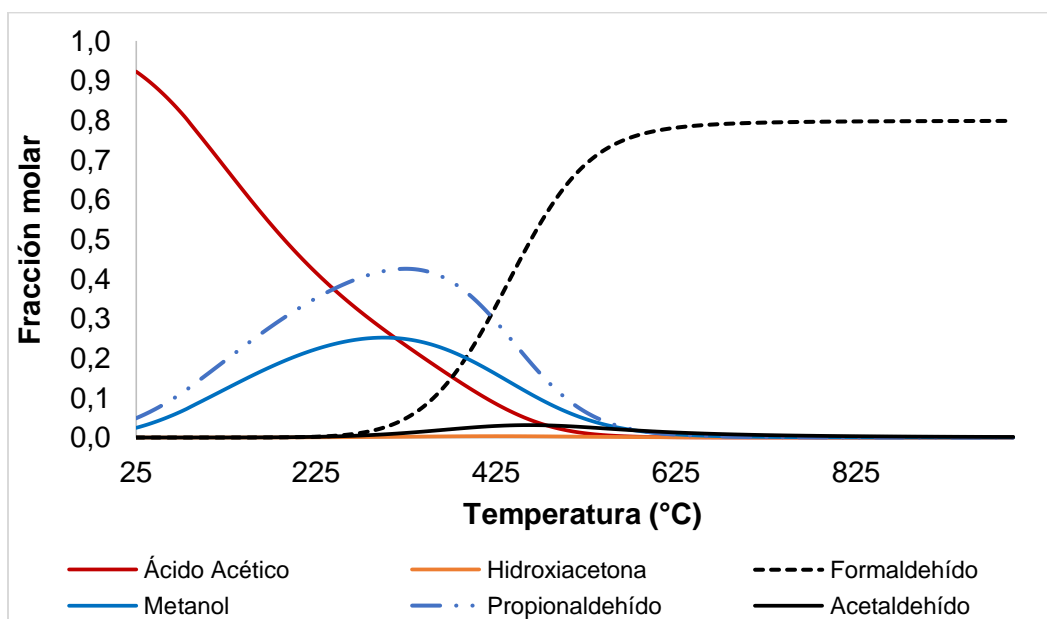


Figura 2.10 Fracción molar de las especies líquidas en el efluente del RFA en función de la temperatura. P=32 bar, 10% de glicerol

Las variables de la presión y el porcentaje de glicerol alimentado fueron fijados en 32 bar y 10% respectivamente, ello con el fin de acotar el análisis en el comportamiento de la fase líquida para las condiciones donde se favorece la producción de CO_2 e H_2 .

La figura 2.10 registra las tendencias obtenidas de la simulación teniendo sólo en cuenta la constitución de la fase líquida encontrada para la salida del reactor libre de agua, glicerina y gases no condensables. De los 16 compuestos líquidos propuestos para el RFA de glicerina sólo 6 son componentes mayoritarios en el rango evaluado de temperatura, ácido acético, metanol, hidroxiacetona, formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, el resto de compuestos aparecen en trazas y no son tenidos en cuenta por fines prácticos.

El estudio se enfoca desde una perspectiva complementaria, por lo tanto se analizarán las mismas zonas presentes en el análisis de la temperatura de los gases no condensables, las reacciones propuestas para el comportamiento en dichas zonas pueden ser consultadas en la tabla 2.3. Las reacciones consignadas en esta tabla no representan el paso a paso del RFA según la temperatura, más bien son el resultado global de dichas tendencias que podrían o no tener varios pasos intermedios en su haber, tal como lo es el caso de la reacción 1, la cual es designada como la reacción global de RFA de glicerina.

En la zona A se hace importante la reacción de producción de ácido acético (reacciones 6 y 7), dichas reacciones también producen metanol y propionaldehído, cuando se aumenta la temperatura entonces se hace importante la reacción de descomposición del ácido acético a metanol (reacción 8) lo que llega a producir el máximo de concentración de metanol poco después de terminada la zona a (300 °C). Cabe anotar que el CO producido en la reacción de descomposición del ácido acético puede ser rápidamente transformado por la reacción de *WGS* al ser favorable y existir un exceso de agua.

Para la zona B, la termodinámica se desplaza preferencialmente a la generación de formaldehído (reacciones 9, 11, 12) y acetaldehído (10), estas reacciones dan cuenta de la desaparición total del metano, el ácido acético y la hidroxiacetona. También es cierto que la reacción de descomposición de acetaldehído a formaldehído (reacción 13) sólo se hace importante hasta después de 465 °C. Llegando a ser el formaldehído al final de la zona B el producto mayoritario.

Puede sugerirse la explicación de la consolidación del formaldehído como producto mayoritario en la zona C, mediante la descomposición e hidrogenación del glicerol (reacción 14) a metanol, por ser este último el más estable de los monoalcoholes, seguida de una deshidrogenación de este a formaldehído por la reacción 12.

Tabla 2.3 Reacciones termodinámicamente factibles de los componentes condensables en el RFA de glicerina en función de la temperatura

Zona A	De 100 a 200 °C	$C_3H_8O_3 \rightarrow C_2H_4O_2 + CH_4O$ (6)
		$4C_3H_8O_3 \rightarrow 3C_2H_4O_2 + 2C_3H_6O + H_2O$ (7)
		$C_2H_4O_2 \rightarrow CO + CH_4O$ (8)
Zona B	De 200 a 755 °C	$C_2H_4O_2 \rightarrow 2CH_2O$ (9)
		$C_2H_4O_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4O + H_2O$ (10)
		$C_3H_6O + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + CH_2O$ (11)
		$CH_4O \rightarrow H_2 + CH_2O$ (12)
		$C_2H_4O + CO + H_2O \rightarrow 3C_2H_4O$ (13)
Zona C	De 755 a 1000 °C	$C_3H_8O_3 + 2H_2 \rightarrow 3CH_4O$ (14)
		$CH_4O \rightarrow H_2 + CH_2O$ (12)

2.2 Comentarios del análisis termodinámico.

El análisis termodinámico de las posibles sustancias presentes en el RFA, permitió la delimitación de la ventana de operación que se empleó en las pruebas catalíticas de los materiales seleccionados en el capítulo 1. Dicho rango de condiciones también tendrá en cuenta la revisión bibliográfica realizada (anexo B).

Para la temperatura el rango elegido es de 200 °C a 250 °C. Por encima de esta temperatura la selectividad hacia H₂ decrece y los fenómenos de desactivación aumentan [81], sin mencionar que las presiones adjuntas temperaturas más altas, se tornan inmanejables desde el punto de vista de la operación, la seguridad y el costo inicial de los equipos empleados.

La concentración óptima de glicerina alimentada resultante del análisis termodinámico está entre 4 y 5%, dependiendo de la temperatura de operación. En las pruebas finales se contempló el uso de estas concentraciones de glicerina, con el mejor catalizador de la serie. Pese a lo anterior, concentraciones de glicerina alimentada de 10%, fueron evaluadas en la mayoría de los ensayos, por dos razones principales. La primera, con el fin de poder comparar directamente los resultados de conversión, selectividad y productividad reportados en la literatura. La segunda tiene que ver con la presión autógena desarrollada por el equipo a menores concentraciones de glicerina para las mismas temperaturas, estas

mayores presiones pueden significar problemas de seguridad en la operación de los equipos en las pruebas catalíticas.

Finalmente las presiones de operación en las pruebas catalíticas quedan fijadas por la elección de las dos primeras condiciones, (estableciéndose un rango de entre 15 y 45 bar).

Capítulo 3. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores utilizados en este trabajo se sintetizaron por el método pseudo sol-gel. Este es una derivación del método estándar sol-gel, propuesto y desarrollado en la *Université "Louis Pasteur" de Strasbourg* [82]. El método se fundamenta en la obtención y posterior descomposición de las sales metálicas del ácido propiónico, y consiste en formar una resina organometálica mixta denominada "precursor", en la cual los elementos metálicos están presentes en la estequiometría deseada y que es descompuesta por acción térmica en presencia de oxígeno para obtener el óxido de la composición deseada. La mezcla a nivel atómico de los compuestos que constituyen el precursor produce sólidos cristalizados de alta homogeneidad que pueden obtenerse a temperaturas relativamente bajas, de tamaño nanométrico y de superficie específica relativamente alta.

En la figura 3.1. se presenta un esquema del procedimiento de síntesis usado. Las sales empleadas fueron Acetato de Cerio Hidratado (III) (Sigma-Aldrich, 99,99%), Acetilacetonato de Zirconio (IV)(Merk, 99,99%), Acetilacetonato de Cobalto (II) (Merk, 99,99%), Acetilacetonato de Platino (II) (Sigma-Aldrich, 99,98%), y Acetato de Rodio (II) (Sigma-Aldrich, 99,99%).

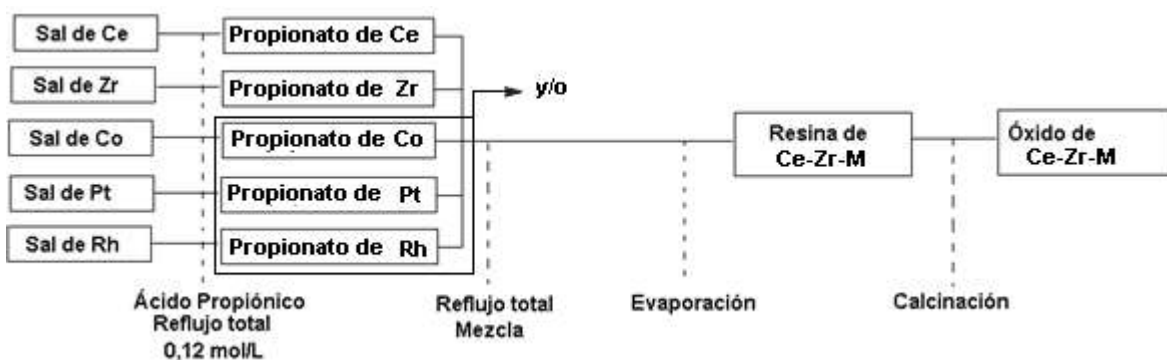


Figura 3.1. Preparación de los catalizadores por el método pseudosol-gel, M = monometálico (Co, Pt, Rh) o bimetálico (Co-Pt, Co-Rh) o trimetálico (Co-Pt-Rh). Adaptado de [83]

Las sales de los metales son sometidas individualmente a reflujo en ácido propiónico durante una hora a 120 °C, para obtener los propionatos del metal adicionado, dichas soluciones se mezclan y se someten nuevamente a reflujo por una hora a 120 °C.

Posteriormente se evapora la solución de forma controlada para formar la resina resultante de la oligomerización de los propionatos mixtos. El paso final es el secado a 110 °C y la calcinación de la resina obtenida a 500 °C, utilizando una rampa de 2 °C/min, en aire estático.

3.1. Análisis termogravimétrico

En el anexo C, se presenta una corta introducción a las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

Previo al inicio de la síntesis antes descrita, es importante mencionar que se realizó análisis de termogravimetría a las sales precursoras para determinar el grado de hidratación durante su transporte y almacenamiento. Con el fin de garantizar que las concentraciones de los metales en el óxido final sean las deseadas. También se aplicó termogravimetría a las resinas metálicas antes de la calcinación, con el fin de determinar la temperatura de calcinación adecuada para formar los óxidos mixtos, graficando en simultáneo las curvas de *TGA* y *DTG* para identificar el lugar exacto de los eventos térmicos.

Tanto para las sales precursoras (figura 3.2.), como para las resinas organometálicas (figura 3.3.), el análisis *TGA* se realizó con un analizador termogravimétrico (*TGA1*, *Mettler Toledo*), en crisoles de alúmina, con una muestra de 10 mg de sal o resina, en un rango de temperatura de 25 a 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire (flujo de 50 ml/min). Las gráficas fueron recortadas a las temperaturas en donde el peso de la muestra se mantuvo sin variación, no presentándose ningún evento adicional después de dicha temperatura.

En la figura 3.3. se presentan cuatro de las cinco sales utilizadas en este trabajo, la sal excluida es la sal de rodio, la cual presentó un comportamiento bastante similar a la sal de platino, por lo cual no se incluyó. Se puede observar que la única sal que contiene agua de cristalización en su estructura es la sal de cerio, siendo el pico a 143,3 °C en la curva de *DTG* la evidencia de dicha característica. Se determinó que por cada mol de acetilacetato de cerio existen 1,4 moles de agua asociadas.

De forma general se puede apreciar que en todas las sales existe un pico máximo de pérdida de peso entre los 200 y 270 °C, este pico representa la descomposición del material orgánico presente en la sal. Sólo en las sales de zirconio y cobalto se presentan picos de

pérdida de peso adicionales después del máximo ya mencionado, ellos pueden ser atribuidos a la ignición de material orgánico residual o de sus derivados, en especial de dioxocarbonatos del metal formados en presencia del oxígeno, el material orgánico y el metal [84].

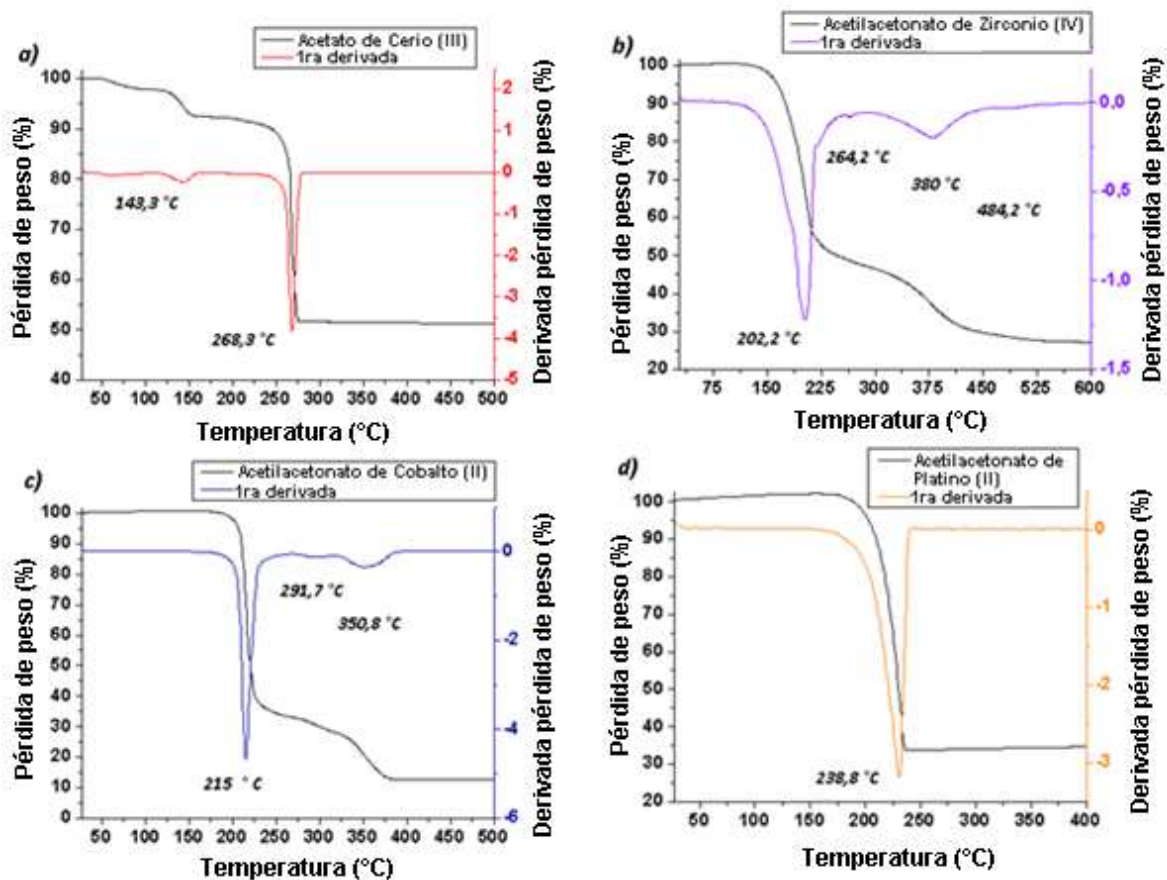


Figura 3.2. TGA y DTG para los sólidos precursores catalíticos utilizados

En cuanto al análisis termogravimétrico de las resinas, es evidente la aparición de picos por debajo de los 100 °C en la curva DTG, que pueden ser atribuidos a la evaporación del agua y a compuestos volátiles remanentes, formados simultáneamente con los propionatos metálicos. Para todas las resinas entre los 160 y 175 °C aparecen los picos que pueden ser asignados a la evaporación del ácido propiónico en fuerte interacción con los propionatos metálicos.

Finalmente, se observa un pico máximo de pérdida de peso a temperaturas por encima de los 290 °C (con excepción de la sal de Ce-Zr-Pt, 235 °C), estos representan la pérdida total

del material orgánico, lo cual permite la formación del óxido metálico en presencia del aire y explicando con ello la estabilización del peso de las muestras hasta la temperatura final de 800°C. Las curvas de las resinas Ce-Zr-Co-Pt, Ce-Zr-Co-Rh y Ce-Zr-Co-Pt-Rh (no mostradas) tienen un comportamiento muy similar a la sal de Ce-Zr-Co, evidenciando un ligero desplazamiento de 5, 7 y 10 °C respectivamente, sólo en el pico máximo de pérdida de peso, pudiendo ser representadas por las curvas de la figura 3.3.

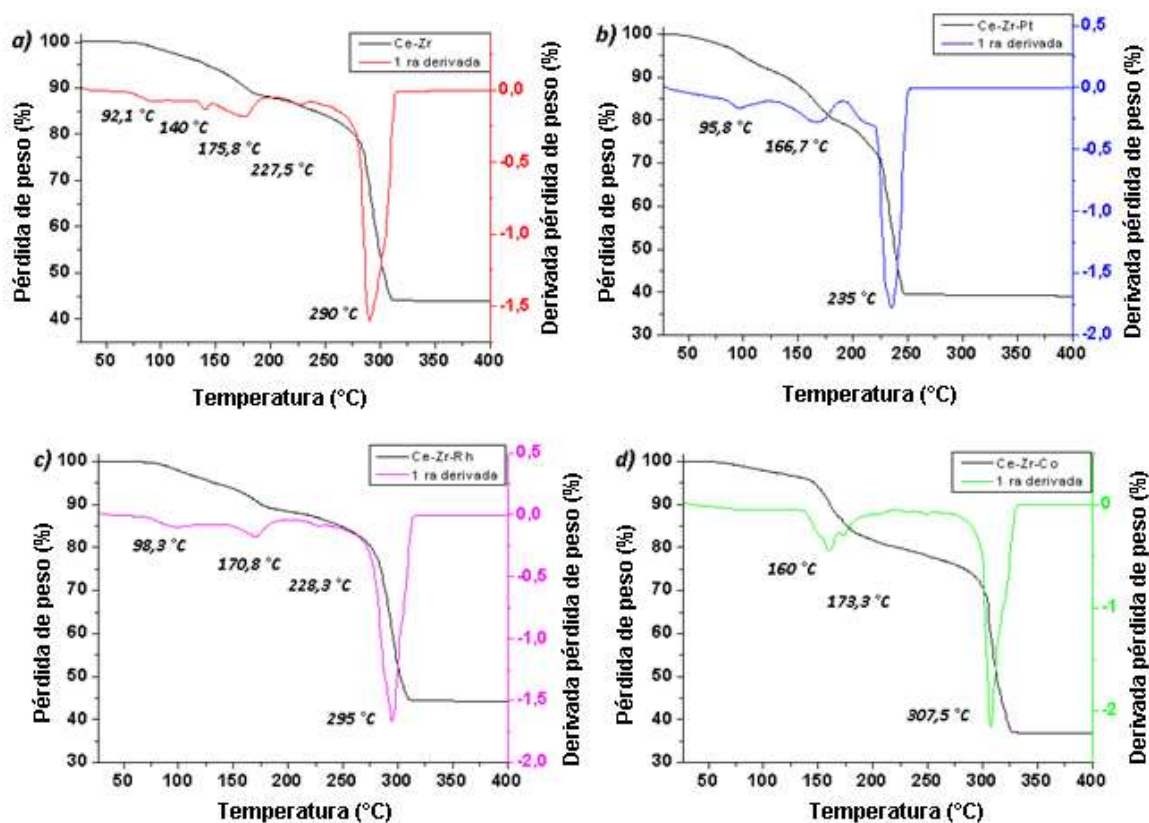


Figura 3.3. TGA y DTG para los propianatos monometálicos precursores catalíticos utilizados

La similitud en los resultados de los análisis, tiene su explicación en los porcentajes de metales utilizados para la preparación, siendo el porcentaje en peso del Ce, Zr y Co mucho mayor que el de los metales nobles Pt y Rh.

Del análisis termogravimétrico se pudo concluir dos aspectos importantes en la síntesis de los catalizadores, el primero es que ninguna de las sales metálicas empleadas posee agua asociada, con excepción de sal de cerio, lo cual se tuvo en cuenta para garantizar la medición exacta del peso del metal que se necesita para lograr la composición deseada en

el óxido final. El segundo es que por encima de 400 °C la calcinación de la resina garantiza la formación del óxido metálico. Teniendo en consideración lo anterior, se eligió como temperatura de calcinación 500 °C por 12 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min, asegurando con ello la evaporación controlada del solvente y la eliminación total de cualquier remanente orgánico en el óxido final. También con la temperatura seleccionada es posible prevenir la sinterización del material con la consecuente pérdida de área superficial en los óxidos, por el uso de temperaturas de calcinación más elevadas [85]. En la tabla 3.1. se registran las composiciones molares teóricas de los óxidos en este trabajo, sintetizándose un blanco Ce-Zr al que se puede considerar como el soporte, tres catalizadores monometálicos Ce-Zr-Co, Ce-Zr-Pt y Ce-Zr-Rh, dos catalizadores bimetalicos Ce-Zr-Co-Pt y Ce-Zr-Co-Rh y un catalizador trimetalico Ce-Zr-Co-Pt-Rh. Las concentraciones molares de los metales se seleccionaron teniendo en cuenta los trabajos previos realizados por el grupo de investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos, los cuales presentaron mejor desempeño en otras reacciones como el reformado de vapor de etanol y glicerina [86]

Tabla 3.1 Catalizadores sintetizados

Catalizador	Fase metálica	Acrónimo
Ce_{2,59}Zr_{1,41}O₈₋₅	---	Ce-Zr
Ce_{2,59}Zr_{1,38}Pt_{0,03}O₈₋₅	Pt	Ce-Zr-Pt
Ce_{2,59}Zr_{1,38}Rh_{0,03}O₈₋₅	Rh	Ce-Zr-Rh
Ce_{2,59}Zr_{0,91}Co_{0,5}O₈₋₅	Co	Ce-Zr-Co
Ce_{2,59}Zr_{0,91}Co_{0,47}Pt_{0,03}O₈₋₅	Co-Pt	Ce-Zr-Co-Pt
Ce_{2,59}Zr_{0,91}Co_{0,47}Rh_{0,03}O₈₋₅	Co-Rh	Ce-Zr-Co-Rh
Ce_{2,59}Zr_{0,91}Co_{0,47}Rh_{0,015}Pt_{0,015}O₈₋₅	Co-Pt-Rh	Ce-Zr-Co-Pt-Rh

A los óxidos presentados en la tabla 3.1. se les realizó TGA con las mismas condiciones que a las sales precursoras y a las resinas metálicas, obteniendo una pérdida promedio en peso de 1% en todos los óxidos a temperaturas por debajo de 100 °C, denotando que son óxidos que absorben agua ambiental. Finalmente la pérdida de masa para estos óxidos desde 200 °C hasta 800 °C no supera el 0,02%, lo que indica que no hubo remanente orgánico u otro compuesto después de la calcinación.

3.2. Caracterización antes de la reacción catalítica

3.2.1. Propiedades texturales

Para la determinación del área superficial y la porosidad de los óxidos metálicos se empleó la sortometría con N_2 . Las isothermas de adsorción fueron medidas en un equipo *Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption*, tomando muestras de 100 mg, las cuales previo al análisis fueron desgasificadas *in situ* hasta una presión residual por debajo de 10^{-6} Torr a 250 °C por 12 horas. Las presiones relativas para la adsorción se midieron a -196 °C, en un intervalo (p/p°) comprendido entre 0,01 y 0,995. Se utilizó para el cálculo del área superficial el método propuesto por *Brunauer, Emmet y Teller* [87], más conocido como el método BET, y para la determinación de la distribución del tamaño de poro y volumen de poro, se empleó el método de DFT (por sus siglas en inglés, *Density functional theory*) [88].

En la figura 3.4, a la izquierda a, b, c y d, se pueden observar las isothermas de adsorción-desorción de los óxidos monometálicos y a la derecha e, f, g, y h, su respectiva distribución del tamaño de poro. Las isothermas mostradas por los óxidos son del tipo V (según la clasificación de la IUPAC), estas isothermas son características de adsorbentes mesoporosos, en donde por lo general las interacciones entre el sólido y la molécula adsorbida son débiles, además los bucles de histéresis en las isothermas están asociados con la condensación capilar del N_2 que ocurre en los mesoporos (poros de 2-50 nm de diámetro). Estos poros inician su llenado a presiones relativas elevadas, para el caso de los catalizadores monometálicos por encima de 0,4.

Se puede observar además que existe un cambio en el tipo de histéresis con la inclusión del metal con respecto al soporte Ce-Zr. Este último posee una histéresis tipo H2a, la cual se caracteriza por el bloqueo o percolación de poros en un estrecho rango de cuellos de poro o por la evaporación inducida por cavitación en tratamientos hidrotérmicos de preparación al evaporar el solvente de forma controlada. Los catalizadores monometálicos por su parte, poseen una histéresis tipo H3, la cual está ligada a materiales conformados por agregados de partículas que dan lugar a poros en forma de hendiduras.

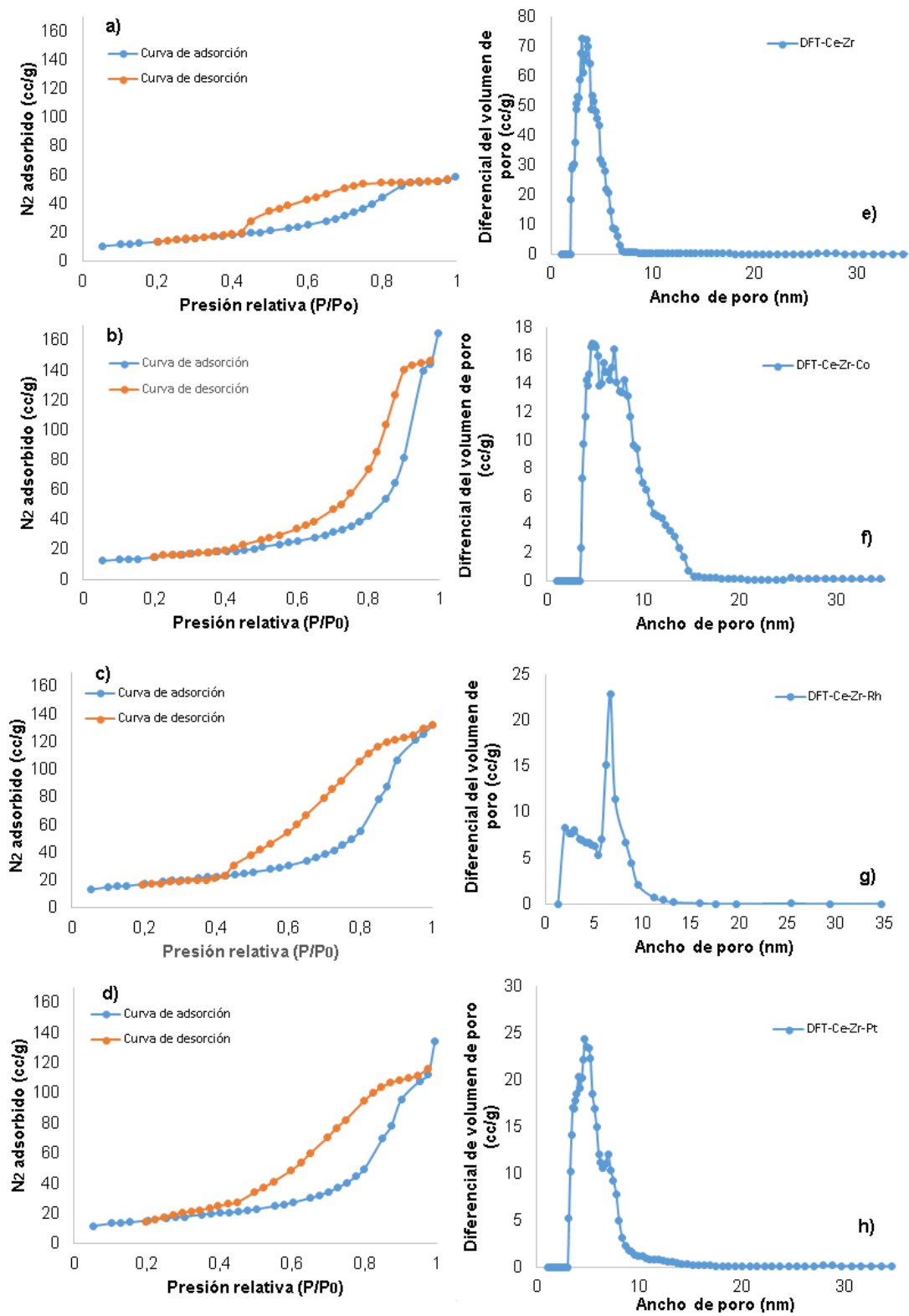


Figura 3.4 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro (método DFT). Para los catalizadores monometálicos

En cuanto a la distribución del tamaño de poro, cualitativamente se puede observar (figura 3.4 e, f, g, h) que para el material Ce-Zr la distribución es semigauseana con un tipo de poro predominante (4 nm).

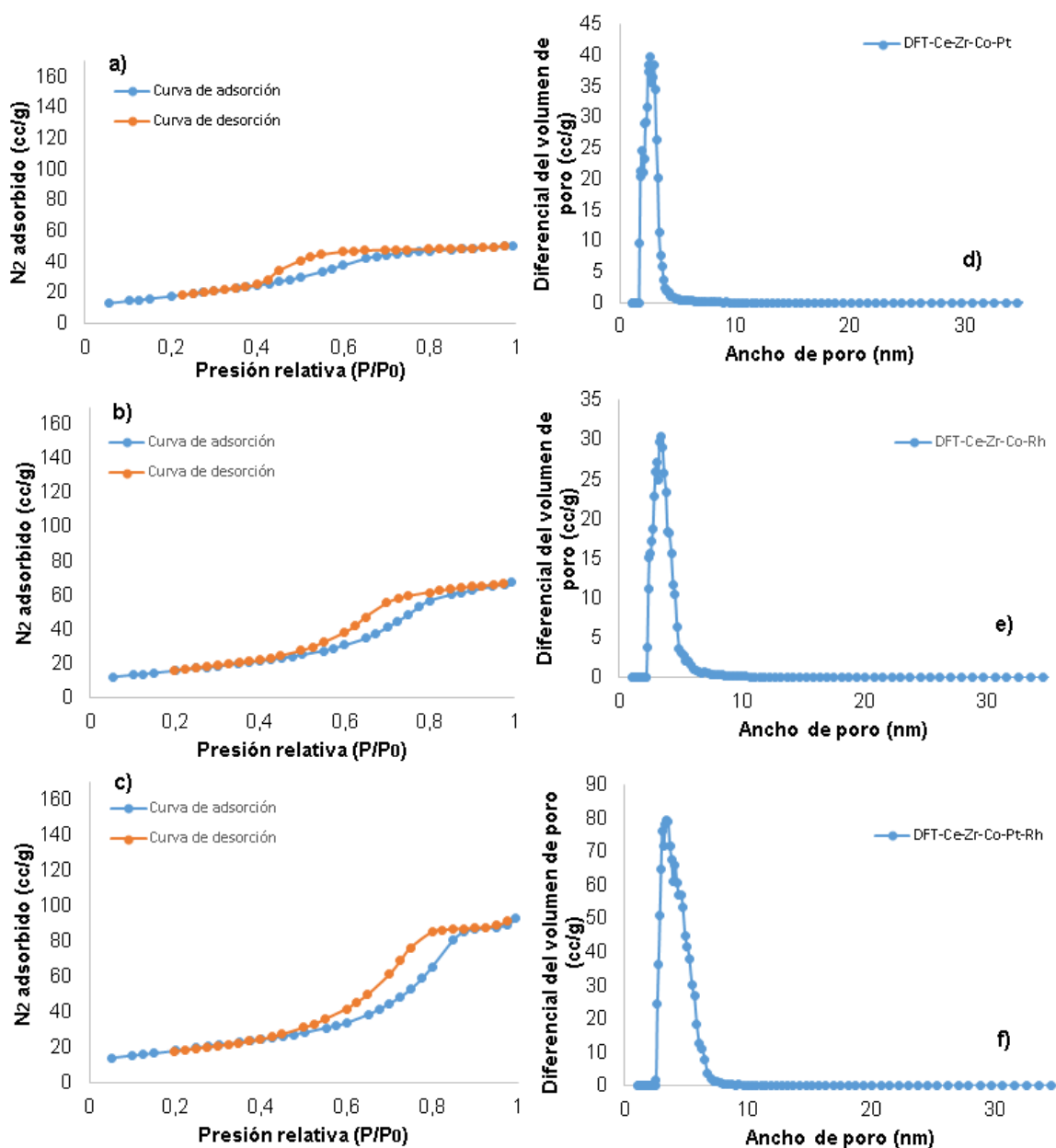


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro (método DFT). Para los catalizadores bimetalógicos y trimetalógico

Mientras que para los materiales Ce-Zr-Pt y Ce-Zr-Rh claramente se observa dos tipos de poros predominantes, la diferencia entre ambos radica en que para el primero los poros primarios (5 nm) o los de mayor frecuencia tienen menor diámetro que los secundarios

(7nm) o de menor frecuencia, pero en en Ce-Zr-Rh este comportamiento es inverso, siendo los poros de mayor diámetro (7 nm) los primarios y los de menor diámetro (3 nm) los secundarios en cuanto a frecuencia.

Finalmente los catalizadores Ce-Zr-Co exhiben un rango de poros más amplio llegándose a observar una especie de meseta, caracterizada por poseer poros entre los 4 y 9 nm.

En la figura 3.4, a la izquierda se consignan las isotermas de adsorción-desorción de los óxidos bimetálicos (a y b) y el óxido trimetálico (c) y a la derecha d, e y f, su respectiva distribución del tamaño de poro, al igual que para la isoterma Ce-Zr, estos tres últimos catalizadores poseen isotermas tipo IV, con histéresis tipo H2a. En cuanto a la distribución del tamaño de poro se identifica un comportamiento semigauseano con un tamaño de poro predominante de 3 nm, 3 nm y 4 nm para los catalizadores Ce-Zr-Co-Pt, Ce-Zr-Co-Rh y Ce-Zr-Co-Pt-Rh respectivamente.

En la tabla 3.2. se presentan los valores de área BET, el ancho y el volumen de poro promedio, calculados por los métodos antes mencionados a los siete catalizadores de la serie. No parece existir una correlación clara entre el valor del área BET y la inclusión de uno, dos o tres metales en el material Ce-Zr, pero podrían señalarse algunas generalidades, como por ejemplo que existe un incremento en el valor del área superficial cuando se incluyen 2 o 3 metales a la estructura Ce-Zr, siendo el catalizador Ce-Zr-Co-Pt el que muestra una mayor aumento en el área superficial ($\approx 19 \text{ m}^2/\text{g}$). También se puede señalar que la única disminución en el área superficial con respecto al Ce-Zr superficial, se presentó cuando el metal adicionado es el Co.

El ancho medio de poro con respecto a Ce-Zr aumenta con la inclusión de un metal, presentando el incremento más notorio cuando se incluye el Co. Por otro lado esta característica se mantiene casi invariante cuando se adiciona más de un metal, lo cual parece estar atribuido a una especie de compensación originada por la interacción de los metales en la estructura Ce-Zr. El volumen medio de poro, por su parte, disminuye para los metales Pt y Rh individuales, pero en general aumenta cuando el cobalto es adicionado, libre o asociado con Pt y/o Rh, siendo mayor este efecto para los materiales bimetálicos y el trimetálico.

Tabla 3.2 Determinación del área superficial en los catalizadores sintetizados

Catalizador	Ce-Zr	Ce-Zr-Pt	Ce-Zr-Rh	Ce-Zr-Co	Ce-Zr-Co-Pt	Ce-Zr-Co-Rh	Ce-Zr-Co-Pt-Rh
Área BET (m ² /g)	47	50	58	46	66	57	63
Diámetro medio de poro (nm)	7	10	12	16	6	7	7
Volumen medio de poro (m ³ /g)	0,036	0,0258	0,0275	0,0417	0,0752	0,1009	0,0796

3.2.2. Cristalinidad en los óxidos metálicos Ce-Zr-M

Con el fin de determinar las fases cristalinas que se encuentran presentes en los catalizadores sintetizados, se emplearon dos técnicas que ofrecen información complementaria referente a este objetivo, la espectroscopia Raman y la difracción de rayos X (DRX).

Las figuras 3,6. y 3,7. presentan los espectros Raman de los catalizadores sintetizados. El equipo empleado fue un IDR-MICRO-532-2. MICROSCOPIO RAMAN IDRAMAN MICRO. OCEAN OPTICS, con un láser de 532 nm, detector CCD (por sus siglas en ingles *Charge-coupled device*) y microscopio (40X) integrado para enfoque sectorizado de la muestra. Las muestras empleadas para la aplicación de esta técnica fueron 250 mg de los materiales calcinados y macerados, sin ningún tratamiento adicional.

Para todos los catalizadores monometálicos y el soporte (figura 3,6.), se observa la aparición de las bandas 465 cm⁻¹ y 630 cm⁻¹, la primera es característica del modo activo F2g Raman típico de un material estructurado como fluorita [89], La segunda por su parte es atribuida a vacancias de oxígeno presentes en este tipo de materiales [90]. También se presenta la banda de 303 cm⁻¹ sólo en los materiales Ce-Zr y Ce-Zr-Pt, esta es propia de una leve sustitución tetragonal de los átomos de oxígeno de la red ideal de la estructura fluorita [90]. En los catalizadores monometálicos aparece además de forma débil la banda

379 cm^{-1} lo que indican que hay una pequeña cantidad de ZrO_2 monoclínico en los catalizadores, aunque es evidente que la alta incorporación de Zr átomos en la red de Ce es la que genera una distorsión similar a la fase tetragonal, que se observa en la intensidad y localización de estas bandas [89].

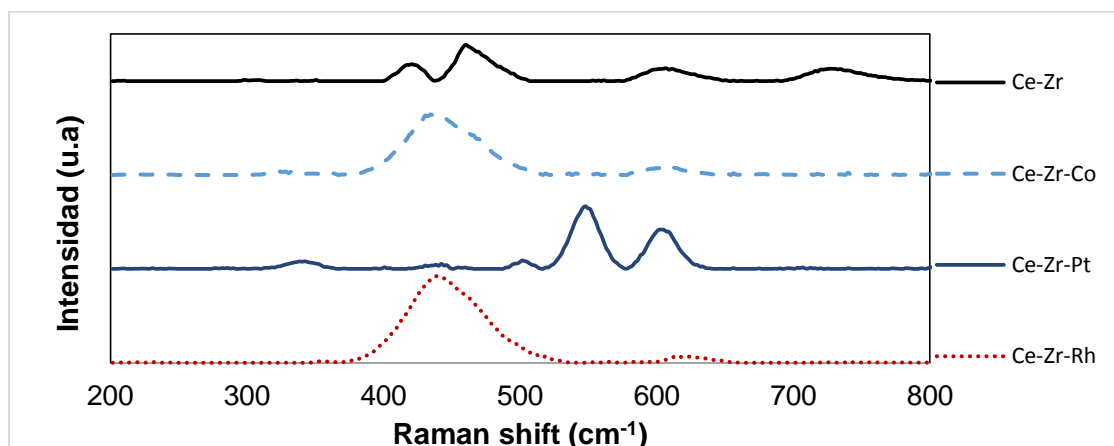


Figura 3.6. Espectroscopia Raman para los catalizadores monometálicos

Para los catalizadores que contienen cobalto se observaron las bandas a 200, 465, 517 y 610 cm^{-1} . Estas bandas se han atribuido a la fase de espinela de cobalto (Co_3O_4) [91] cuyas bandas típicas son 191, 469, 512, 606 y 671 cm^{-1} . Esta última sólo está presente en el catalizador trimetálico. También se observa que la mayoría de estos picos fueron desplazados y ampliados en diferentes zonas de la muestra, indicando posibles diferencias en la estructura y tamaño de partícula del óxido de cobalto.

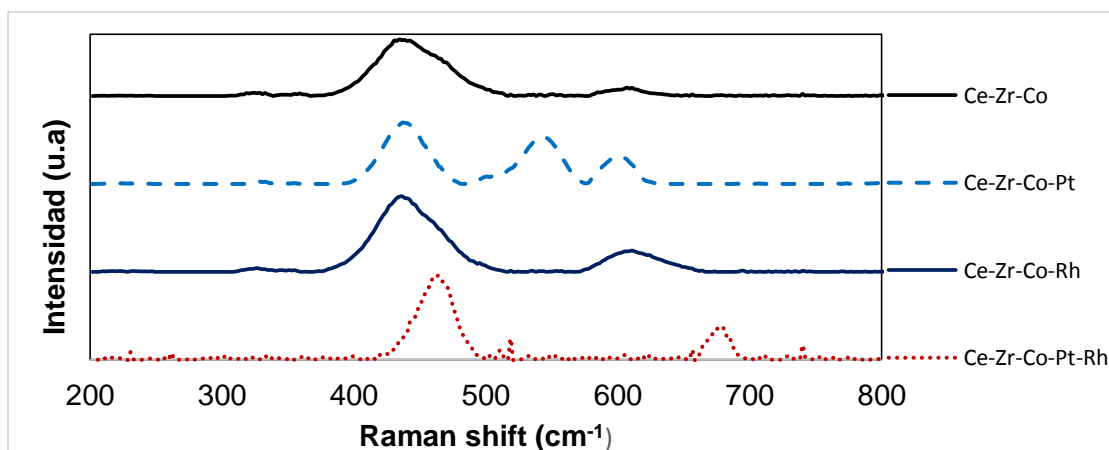


Figura 3.7. Espectroscopia Raman para los catalizadores comparación de Co monometálico con bimetalicos y trimetálico

Los difractogramas se realizaron en un equipo *PANalyticalX'pert PRO-MPD*, dotado con un detector *Ultra FastX'Celerator* en disposición *Bragg-Brentano*, usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54186\text{\AA}$). Con un rango de medición de $2\theta = 5-90^\circ$, con paso $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ y un tiempo de paso de 30 s. La búsqueda de las fases presentes en los sólidos se realizó con el programa *X'Pert High-Score Plus* en las bases de datos de la *ICCD (International Centre for Diffraction Data)*. Finalmente la estimación del tamaño de cristal se calculó utilizando las señales de difracción de mayor intensidad en los sólidos analizados, mediante la ecuación de *Debye-Scherrer* tomando el valor de ancho medio de pico ajustado mediante una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia.

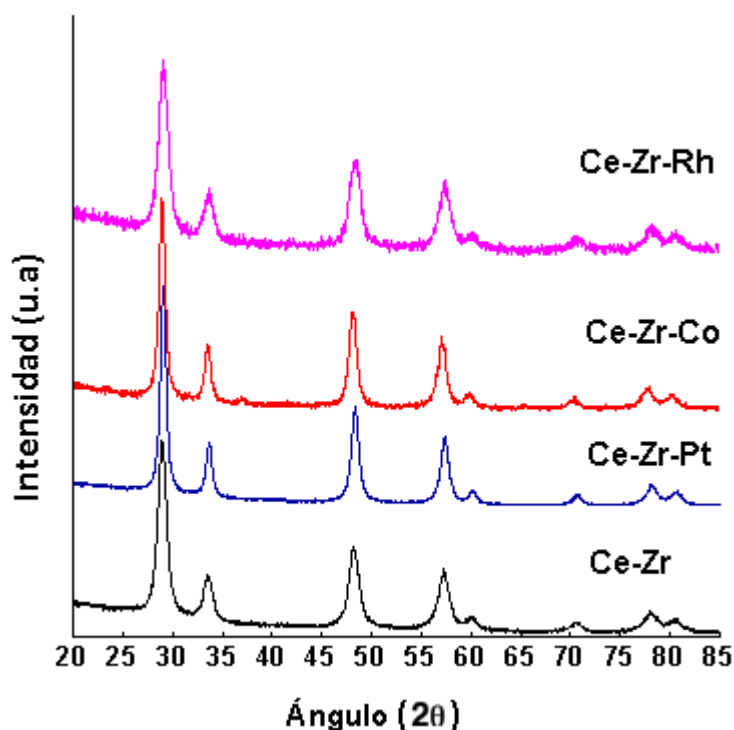


Figura 3.8. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos sintetizados, calcinación 500°C por 12 h, comparación de los monometálicos.

La figura 3.8. presenta los difractogramas de los catalizadores monometálicos y el soporte Ce-Zr, en general se identificó la presencia de la fase fluorita cúbica (Fm-3m) en concordancia con el patrón $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (JCPDS 28-0271), con picos característicos $2\theta = 28,9^\circ, 33,5^\circ, 48,1^\circ, 57,0^\circ, 59,9^\circ, 70,4^\circ, 77,7^\circ$ y $80,1^\circ$. Para los catalizadores monometálicos Ce-Zr-Pt y Ce-Zr-Rh no se encontraron picos característicos de Rh_2O_3 o PtO_2 , estables a la temperatura de calcinación, esto podría estar relacionado con el bajo porcentaje en peso de los metales Pt y Rh ($<1\%$) en el sólido y/o a la integración-dispersión de estos metales

en la matriz Ce-Zr. Para el material Ce-Zr-Co por otro lado, se puede evidenciar la aparición adicional de pequeños picos de difracción a 37° y $65,4^\circ$, que son característicos de la fase espinela Co_3O_4 (JCPDS 43-1003), lo que indica que la inserción del cobalto en la estructura fluorita no fue completa. Para determinar el porcentaje del cobalto que efectivamente tuvo inserción en la estructura fluorita se realizó un cálculo preliminar con el método de *Rietveld* [92] en el programa *MAUD* (*Materials Analysis Using Diffraction*). Este cálculo ofrece una aproximación aceptable al porcentaje de la fase espinela y fase fluorita presente en Ce-Zr-Co por medio de un ajuste teórico del patrón de difracción, implementando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales.

Los cálculos, empleando el método *Rietveld*, arrojaron un porcentaje de inserción del cobalto en la estructura fluorita del 64%, siendo rechazado sólo un 34% del cobalto presente en el sólido (para completar el cálculo se emplearon los resultados del porcentaje en peso del Co obtenidos por *XRF*, ver sección 3.3.3).

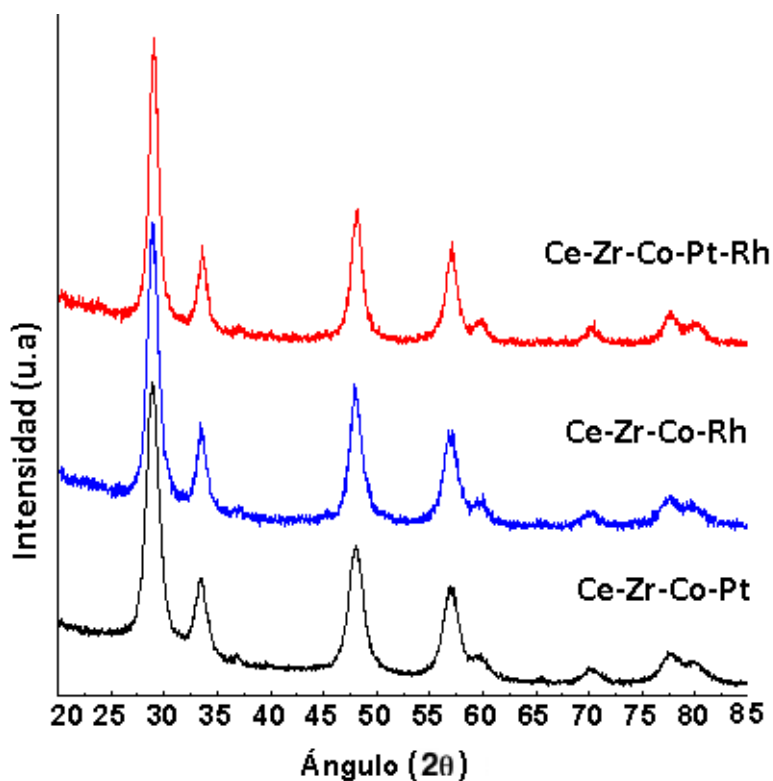


Figura 3.9 Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos sintetizados, calcinación 500°C por 12 h, comparación entre bimetálicos y trimetálico.

La figura 3,9. presenta los difractogramas de los catalizadores bimetálicos y trimetálico. Estos materiales presentan patrones de difracción similares a los catalizadores

monometálicos, presentando picos característicos de la fase fluorita cúbica (JCPDS 28-0271), pero también al igual que para el material Ce-Zr-Co, presentan pequeños picos de difracción de la fase espinela del Co, evidencia de una incompleta inserción de este metal en la fase fluorita. Utilizando *MAUD* también se realizó el cálculo del porcentaje de inserción del Co en la estructura fluorita, siendo de 87%, 79%, 73% para los catalizadores Ce-Zr-Co-Pt, Ce-Zr-Co-Rh y Ce-Zr-Co-Pt-Rh respectivamente, estos valores sugieren que la presencia de un segundo y tercer metal en la fase fluorita ayuda a estabilizar un mayor porcentaje del cobalto en dicha fase.

En la tabla 3.3. se consignan algunos parámetros de red calculados de los difractogramas presentados en la figuras 3.8. y 3.9. El tamaño de cristal calculado por la ecuación de *Scherrer* (columna 2), muestra que dicho parámetro se reduce cuando se introducen otros metales a la estructura Ce-Zr, siendo el Rh el que produce la mayor reducción en dicho valor, seguido por el Co y finalmente el Pt. En la tercera columna de la tabla se consigna el ángulo de difracción perteneciente a la orientación (111) de la fase fluorita, se puede observar para todos los catalizadores un desplazamiento hacia menores ángulos de los picos de difracción comparados con el pico de difracción del Ce-Zr, esto puede correlacionarse con un parámetro de red diferente (columna 4), debido a la inserción de cationes de distinto diámetro atómico al cerio en la estructura fluorita.

Tabla 3.3 Determinación de los parámetros de red de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Tamaño de Cristal	Ángulo Referencia Fase Ce-Zr	Ángulo Referencia Fase Co₃O₄	Longitud de celda (a) fase fluorita	Longitud de celda (a) fase CO₃O₄
Ce-Zr	15,4	29,06	-----	5,33	-----
Ce-Zr-Pt	12,9	29,02	-----	5,33	-----
Ce-Zr-Rh	4,5	29,04	-----	5,32	-----
Ce-Zr-Co	6	29,02	36,97	5,34	8,06
Ce-Zr-Co-Pt	6,2	28,96	36,97	5,35	8,06
Ce-Zr-Co-Rh	3,4	28,95	37,08	5,36	8,06
Ce-Zr-Co-Pt-Rh	13	28,89	37,08	5,36	8,06

Finalmente, en las columnas 4 y 6 de la tabla, se consigna el ángulo para el pico de mayor intensidad en la fase espinela y su longitud de celda (a), respectivamente; observándose

cambios muy pequeños en este ángulo con la inclusión del Rh cuando se le compara con el catalizador Ce-Zr-Co.

3.2.3. Morfología y composición

Con el fin de determinar la morfología y la composición de los catalizadores sintetizados en este trabajo, se emplearon las técnicas de *SEM* (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) acoplado a *EDXS* (por sus siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) y *XRF* (por sus siglas en inglés *X-Ray Fluorescence*). Para el análisis *SEM* y *EDXS* se empleó un Microscopio *Tescan Vega 3 SB*, con filamento de tungsteno (4-10 kV) en cámara de alto vacío (0,01 Pa). Se utilizaron dos detectores, electrones retrodispersados para la observación de imágenes y *EDXS* para el análisis elemental (haz de 200 nm de diámetro). Las condiciones de preparación de la muestra estuvieron acordes con la norma *ASTM E3*.

Para la aplicación de la técnica de *XRF*, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, *MagixPro PW-2440 Philips*, con potencia máxima de 4kW y sensibilidad de 200 ppm. En cuanto a la preparación de la muestra 500 mg del catalizador a analizar (sin dilución) sobre base de cera espectrométrica de la marca Merck, fue llevada a una prensa hidráulica a 120 kN por un minuto. De este modo se obtuvo una pastilla prensada de 36 mm de diámetro y 5 mm de espesor, la cual fue analizada en el equipo. El análisis semicuantitativo se realizó con el *software semiQ*, realizando 11 barridos con el fin de detectar los elementos presentes en la muestra excluyendo H, C, Li, Be, B, N, O (propios de la cera) y los elementos transuránicos.

La figura 3.10. a la izquierda registra las micrografías tomadas a los catalizadores monometálicos, siendo a) Ce-Zr, b) Ce-Zr-Co, c) Ce-Zr-Pt y d) Ce-Zr-Rh, en la derecha de esta figura se graficaron los resultados de 5 medidas de concentración tomadas con *EDXS* en diversos puntos de la muestra enfocada, los resultados de *XRF* y la concentración teórica de los materiales. Esta última se obtuvo al realizar los cálculos de preparación del óxido que se obtendría partiendo de los pesos de las sales utilizados para la síntesis, teniendo en cuenta los análisis de *TGA* realizados antes del proceso de síntesis (ver sección 3.2).

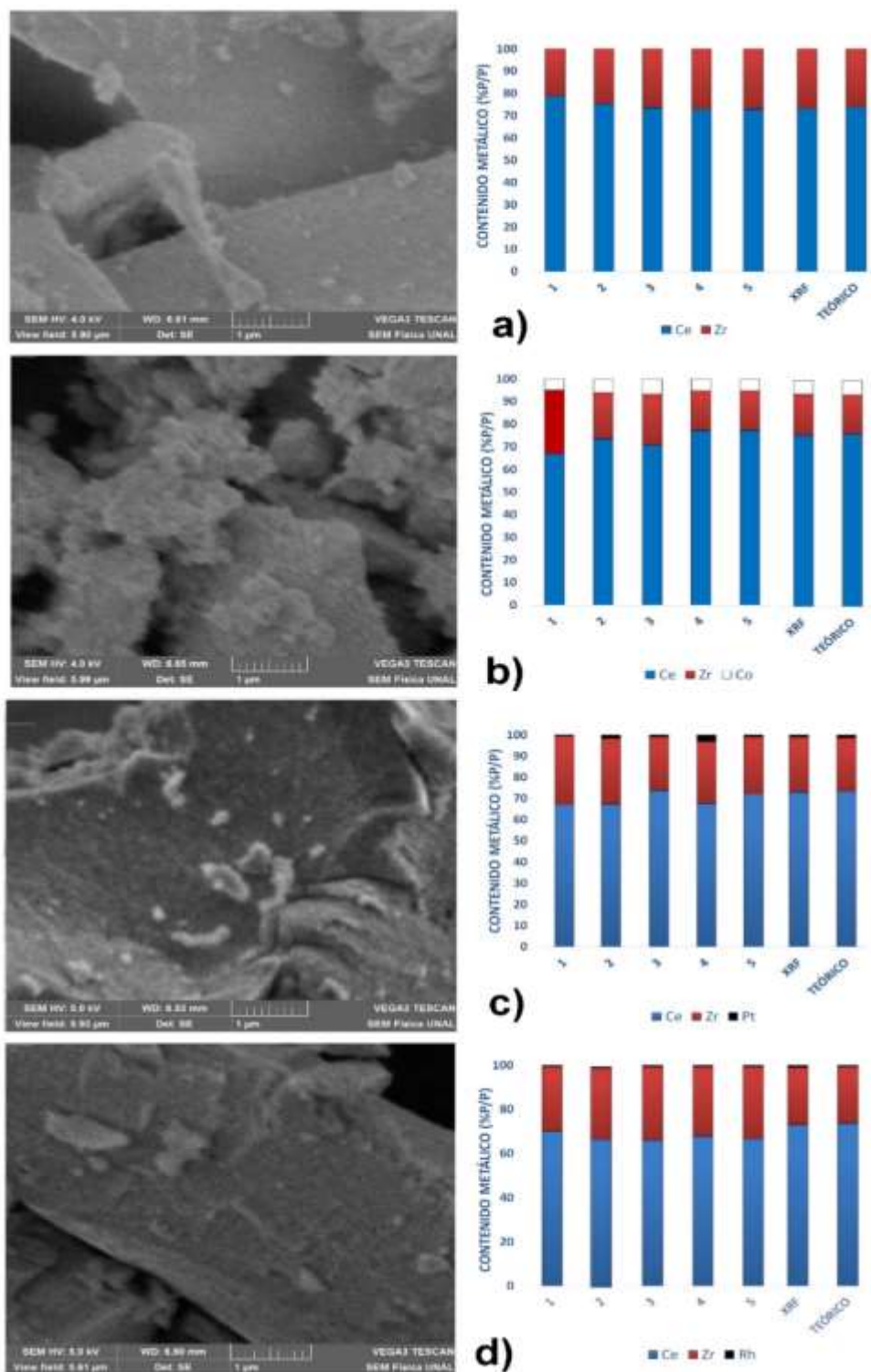


Figura 3.10. SEM y resultados de difracción de rayos X de fluorescencia, comparados con lecturas superficiales de EDXS y cálculos teóricos para los catalizadores monometálicos

La morfología microscópica de los materiales (Figura 3.10. a, c y d) es muy similar entre

ellos, estando formados por sólidos nanométricos y altamente homogéneos. Se observan pocas aglomeraciones emergentes en forma de granos en la superficie lisa de los macrocristales, la cual posee una morfología plana con cortes angulares que pueden dar origen a la formación de macroporos por apilamiento de las partículas en forma de láminas. El catalizador Ce-Zr-Co por el contrario muestra un alta heterogeneidad teniendo la misma morfología plana en los macrocristales, pero cubiertos por aglomerados rugosos de diversos tamaños en su superficie.

Lo anterior podría estar asociado a la fase espinela detectada por Raman y *XRD* altamente dispersa en la fase fluorita de este catalizador.

Para todos los catalizadores monometálicos existe una excelente concordancia entre los valores de concentración calculados teóricamente y los medidos por *XRF*, lo anterior tiene que ver con que en dichos cálculos se tuvo en cuenta el nivel de pureza de las sales precursoras así como el contenido exacto de humedad en las mismas, dando cuenta además de que el método de preparación es altamente reproducible. Para los materiales de la Figura 3.10. a, b y d, las concentraciones superficiales son muy parecidas dentro del mismo material, manteniéndose la relación Ce/Zr/metal muy próximas para las 5 medidas, lo que indica microhomogeneidad en el material. En el caso particular del Ce-Zr-Pt, se alcanzan a notar algunas diferencias en el contenido de los metales, donde el contenido de Ce y Pt respectivamente, son mayores con respecto a las otras medidas, las del *XRF* y el teórico. Sin embargo si se promedian estas 5 medidas en el caso del Ce-Zr-Pt, este promedio estaría muy adyacente a los valores del *XRF* y el teórico, estando en concordancia con el parecido de estos dos últimos.

La figura 3.11. a la izquierda registra las micrografías tomadas a los catalizadores bimetálicos y trimetálico, siendo e) Ce-Zr-Co-Pt, f) Ce-Zr-Co-Rh y g) Ce-Zr-Co-Pt-Rh, en la derecha de esta figura se graficaron los resultados de 5 medidas de concentración tomadas con *EDXS* en en diversos puntos de la muestra enfocada, los resultados de *XRF* y la concentración teórica de los materiales. La morfología de los catalizadores de la Figura 3.11. e, f y g se caracteriza por presentar unas superficies más rugosas que sus contrapartes monometálicos, evidenciando la formación de aglomerados rugosos de diferentes tamaños, distribuidos en forma homogénea.

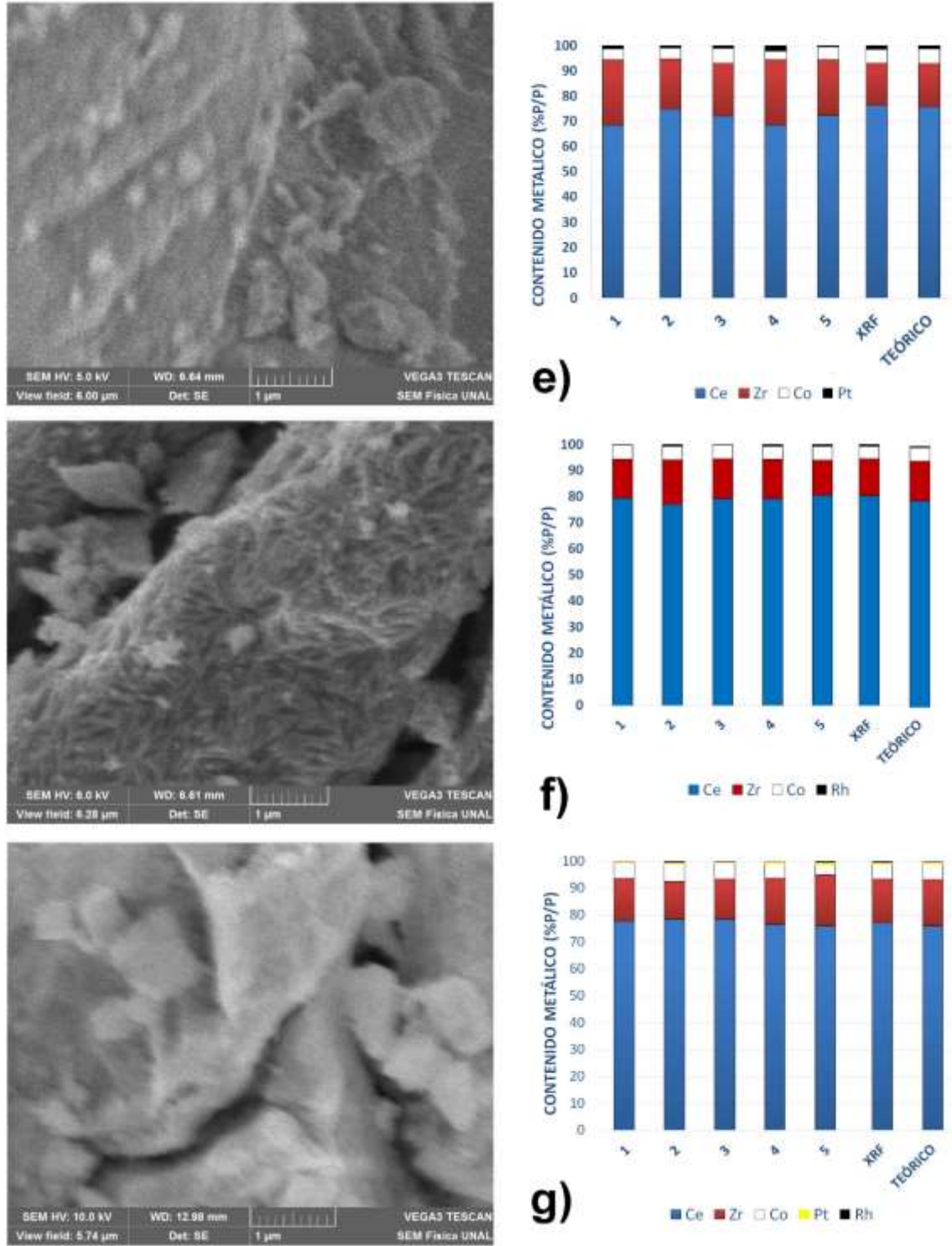


Figura 3.11. SEM y resultados de difracción de rayos X de fluorescencia, comparados con lecturas superficiales de EDXS y cálculos teóricos para los catalizadores bimetalicos y trimetalico

En el caso particular del Ce-Zr-Co-Rh, los surcos o macrocanales presentes en la superficie de los cristales son característicos de la evaporación de los solventes en procesos de calcinación controlados [93]. Tal y como se empleó en la síntesis de estos materiales, dejando una especie de estructura formada por el óxido metálico con poros vacíos donde se encontraba la fase orgánica de la resina organometálica de partida. En cuanto a las medidas de concentración por *EDXS*, se evidencia nuevamente que los metales Co y Rh forman superficies de concentración más homogéneas (Figura 3.11. f, g) que el Pt (Figura 3.11. e). Sin embargo todos los materiales presentes en la figura 3,11. evidencian una alta concordancia en la composición determinada por *XRF* y la calculada teóricamente.

3.2.4. Morfología (distribución del tamaño de partícula)

Con el fin de complementar la información obtenida por la técnica de *SEM*, se empleó la microscopía *TEM* (por sus siglas en inglés *Transmisión Electron microscopy*). Los análisis fueron realizados en un microscopio electrónico de transmisión *FEI TECNAI 20* (con 120 kV, en alto vacío 0,01 Pa), empleando una cámara digital *Mutiscan* modelo 794 *GATAN*. El tratamiento previo de la muestra consistió en macerar y tamizar los materiales calcinados haciéndolos pasar una malla 400 U.S. estándar, posteriormente se dispersó el sólido tamizado en un tubo de ensayo con 5,0 ml de acetona. Cada tubo se colocó en ultrasonido por un periodo de una hora, al cabo de la cual se tomó una alícuota de 1,0 ml de la parte superior de cada tubo y se diluyó nuevamente hasta 5,0 ml con acetona, dejando nuevamente en ultrasonido por un periodo de 20 minutos más; finalmente, sobre rejillas de cobre de 300 *mesh* membrana *Formvar* se adicionó una gota de cada tubo y se dejó secar a 105 °C por una hora. Para el procesamiento de las micrografías obtenidas se empleó el software *ImageJ*®, en donde se midió el área de las partículas que se encuentran en la periferia del conglomerado de partículas (bordes claros), para determinar así un diámetro equivalente que es el que se reporta en las figuras 3,12. y 3,13.

La figura 3,12. presenta las micrografías (izquierda) tomadas a los catalizadores monometálicos y su respectiva distribución de diámetro equivalente. En forma general cuantitativamente es posible afirmar que la adición de metales al catalizador Ce-Zr, permite el aumento en el diámetro equivalentes de las partículas con respecto a las partículas más grandes de este último, siendo el orden encontrado para este efecto de mayor a menor Co>Rh>Pt.

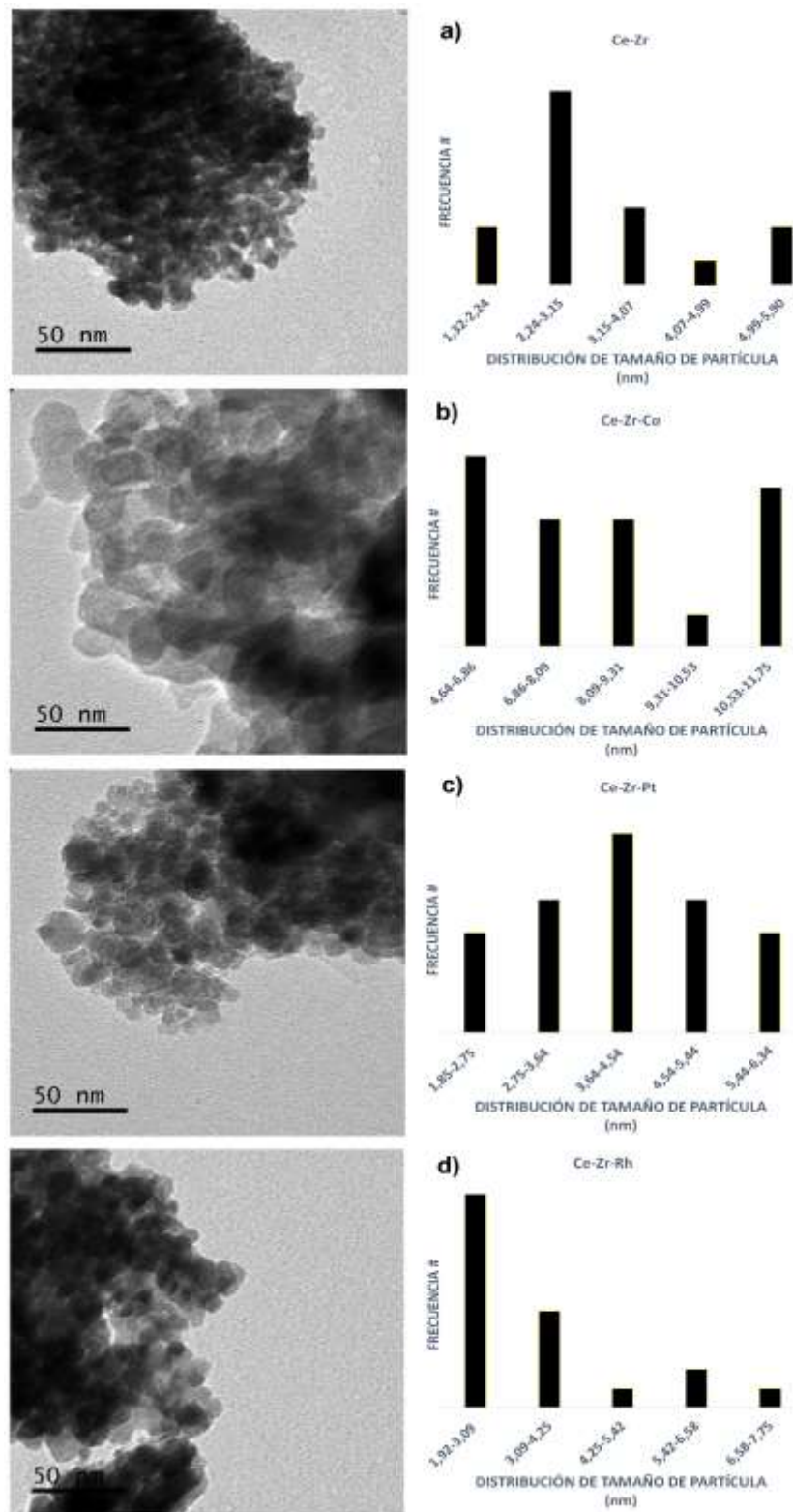


Figura 3.12. TEM y distribución de tamaño de partícula para los catalizadores monometálicos

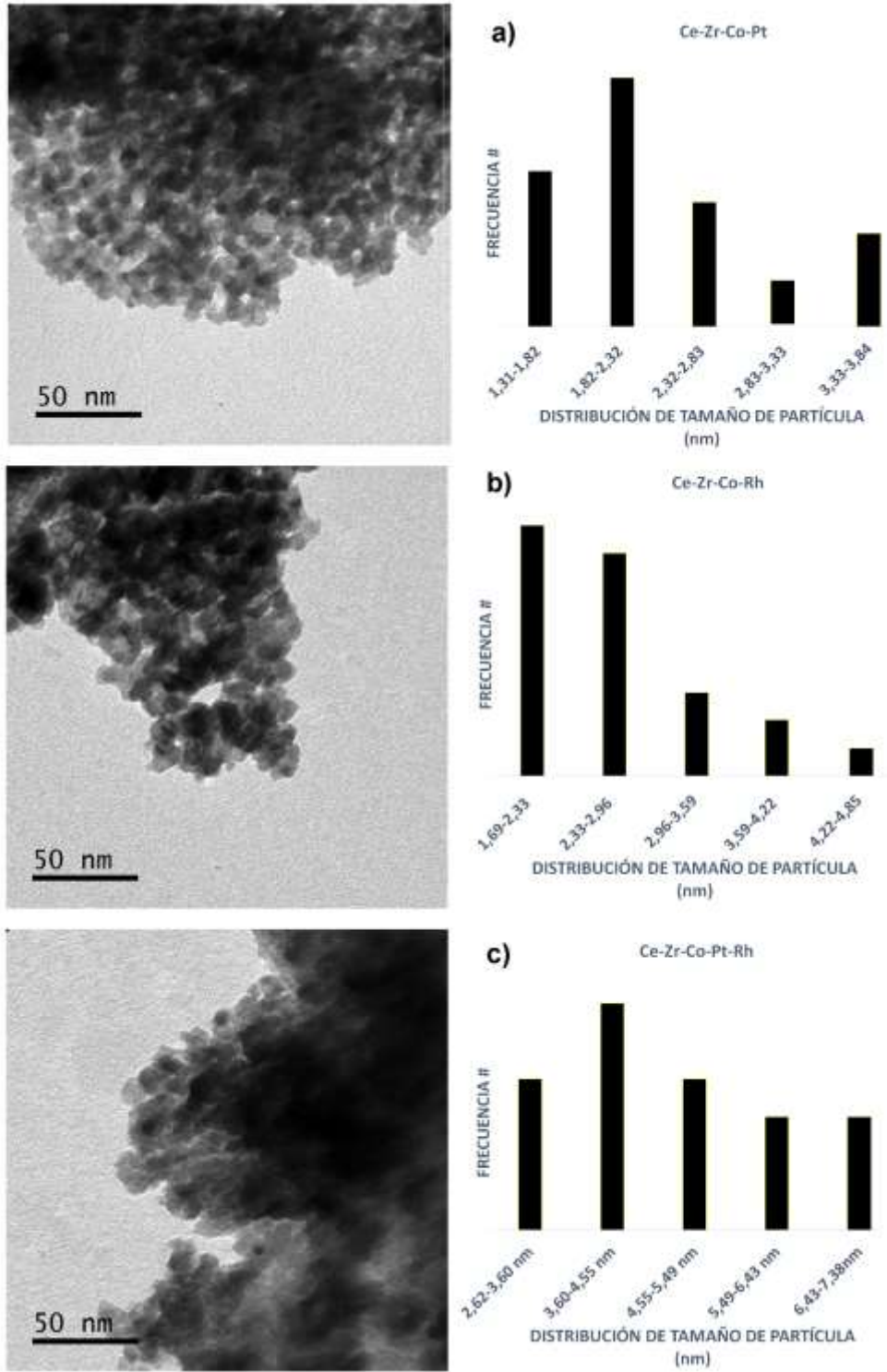


Figura 3.13. TEM y distribución de tamaño de partícula para los catalizadores bimetalicos y trimetalico

La distribución de los valores de diámetro equivalentes para el catalizador Ce-Zr-Pt se asemeja a una función gaussiana, mientras que para los catalizadores Ce-Zr y Ce-Zr-Rh es más parecida a una distribución gamma. Finalmente el catalizador Ce-Zr-Co presenta similar número de partículas en los rangos del diámetro equivalente seleccionado para él.

La figura 3,13. presenta las micrografías (izquierda) tomadas a los catalizadores bimetálicos y su respectiva distribución de diámetro equivalente (derecha). Los catalizadores bimetálicos presentan una distribución de tamaños de diámetro equivalente tipo gamma, mientras que el catalizador trimetálico presenta un comportamiento similar al catalizador monometálico Ce-Zr-Co. De forma general, si se comparan los catalizadores bimetálicos con el Ce-Zr se puede decir que en promedio los diámetros equivalentes de los primeros son menores con respecto a este último, presentándose para el catalizador trimetálico el caso inverso, es decir con diámetro equivalente promedio mayor que el del Ce-Zr. Teniendo en cuenta lo anterior se puede concluir a grandes rasgos que el tamaño de la partícula y su distribución dependen en gran proporción del tipo y cantidad del metal que esté en la fase fluorita.

3.2.5 Reducibilidad de los óxidos Ce-Zr-M

Es muy importante estudiar la factibilidad y el patrón de la reducibilidad de los sólidos sintetizados. Se sabe que en la reacción de reformado en fase acuosa pueden ocurrir reacciones que implican la generación de un ambiente altamente óxido-reductor (concentraciones altas de H_2 , CO y CO_2), la interacción de los diferentes metales contenidos en estos óxidos y el ambiente puede ser relacionado con la actividad catalítica, ya que en estos materiales la fase activa es un óxido de metal o un metal con estado de oxidación 0. Para conocer el comportamiento del óxido y la temperatura mínima necesaria para generar la reducción parcial o total de la fase activa, se llevó a cabo la reducción a temperatura programada *TPR* (por sus siglas en inglés *Temperature programmed reduction*). Se empleó un equipo *ChemBET Pulsar TPR/TPD* con detector *TCD* para realizar dicho análisis. La cantidad de muestra empleada fue de 100 mg de los catalizadores calcinados, secada a 200 °C por 4 horas previo al *TPR*; el seguimiento del consumo de hidrógeno fue hecho desde 25 a 1000 °C con un incremento de 5 °C min^{-1} , usando como agente reductor una mezcla de hidrógeno/helio (1ml/19 ml).

La figura 3.14. registra los termogramas de reducción de la serie completa de catalizadores sintetizados. Para el óxido mixto Ce-Zr se presentan dos picos, uno de baja temperatura

(641 °C) y uno de alta temperatura (902 °C). El primero de estos está relacionado con la reducción de Ce^{4+} , presente en la superficie del material, mientras que el pico de alta temperatura se puede vincular con la reducción de Ce^{4+} a nivel másico [94].

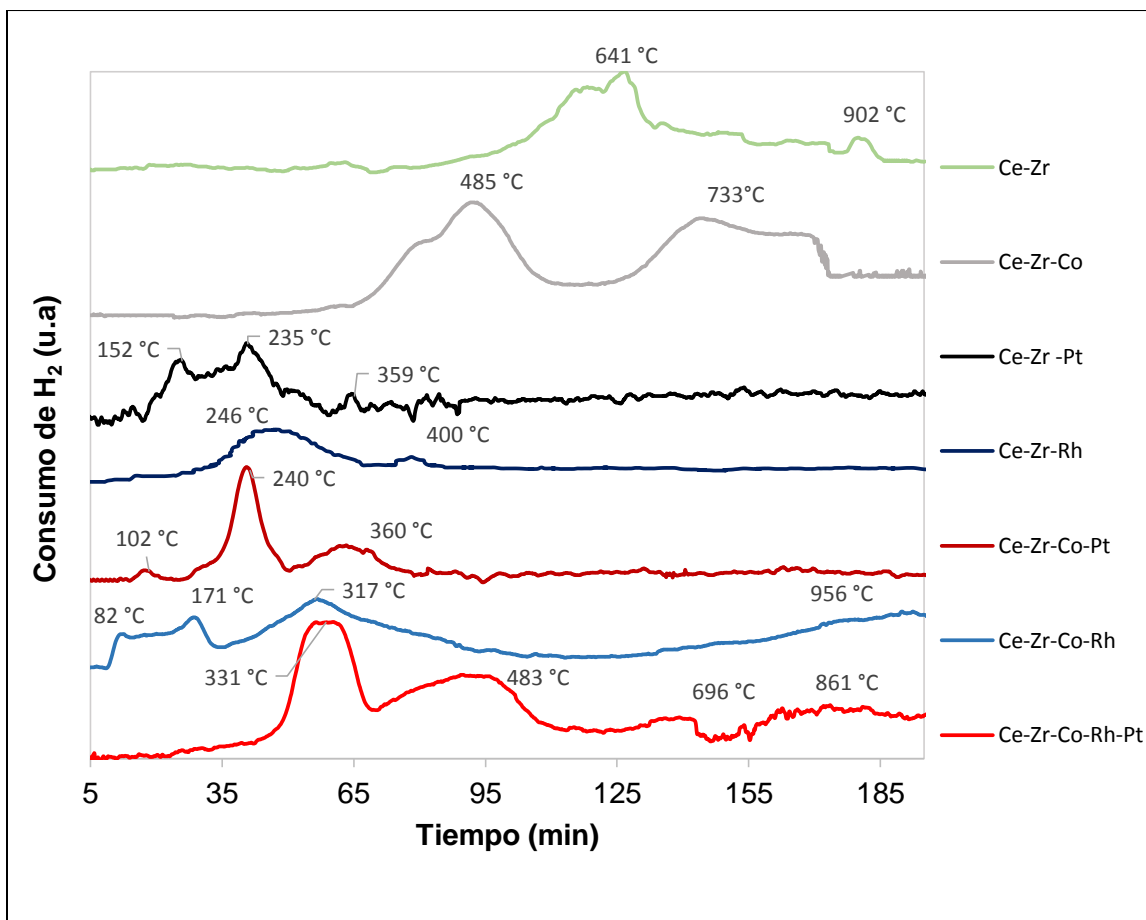


Figura 3.14. Termogramas de reducción de los óxidos mixtos sintetizados

Cuando se inserta cobalto a la estructura Ce-Zr, los picos de reducción se desplazan hacia la izquierda a temperaturas mucho más bajas. La interacción del Co en la estructura fluorita favorece la reducibilidad del Ce^{4+} y este fenómeno se facilita por la formación de especies Co-O-Ce [94]. Los hombros de menor intensidad en los picos de baja (485°C) y alta temperatura (733 °C) del catalizador Ce-Zr-Co, podrían ser indicativos de la reducción desigual de varios iones presentes en el sólido y/o la reducción de iones en diferentes niveles de interacción con el soporte. En este orden de ideas, el hombro a temperaturas más bajas (421°C) podría ser encadenado a la reducción de parte Co con pobre interacción con el soporte (fase de espinela Co_3O_4), el cual fue verificado por Raman y XRD. El hombro de mayor intensidad en el pico de temperatura alta puede entonces ser atribuido a la

reducción del cobalto que sufrió inserción en la estructura fluorita.

En cuanto a la inserción de los metales nobles Pt y Rh a la estructura Ce-Zr, se observa una disminución sustancial en la temperatura de reducción, mostrando para el primero, tres picos de reducción (152 °C, 235 °C y 359 °C) y para el segundo, dos (246 °C y 400 °C). La reducción Ce-Zr podría ser consecuencia de un efecto “*spillover*” del hidrógeno, disociado sobre los metales nobles [95] y la superficie del soporte [96], siendo este efecto mayor para el Pt con respecto al Rh. Para el caso de Ce-Zr-Pt, el primer pico de reducción puede atribuirse a la reducción de especies PtO_x en débil interacción con el soporte, mientras que el segundo denota especies oxidadas de Pt con mayor interacción con el soporte [97] y Ce^{4+} superficial; por último, el tercer pico de mayor temperatura (359 °C) puede ser atribuido a la reducción de Ce^{4+} en el másico, mostrando una reducción sustancial en la temperatura a la que se lleva este con respecto a Ce-Zr. Por otro lado, para el Ce-Zr-Rh el pico de mayor intensidad en 246 °C puede estar relacionado con la reducción de especies oxidadas de Rh^{3+} y la reducción superficial de átomos de Ce^{4+} . El pico a 400 °C podría estar enlazado con la reducción de partículas de rodio con diferentes tamaños o con diferente interacción con el soporte [98].

Los catalizadores bimetálicos también muestran picos de baja temperatura, indicativo de que se presenta al igual que con los catalizadores monometálicos (Pt y Rh), un efecto “*spillover*” del hidrógeno que permite la reducción del soporte a temperaturas mucho más bajas. El catalizador Ce-Zr-Co-Pt muestra tres picos de reducción (102 °C, 240 °C y 360 °C), el primero al igual que con Ce-Zr-Pt, tiene que ver con especies PtO_x en débil interacción con el soporte y la especie Co_3O_4 (detectado en este catalizador por *XRD* y Raman). El segundo pico es quizás el más importante pues tiene que ver con especies PtO_x de mayor interacción con el soporte y especies Co_3O_4 de diferente interacción con el soporte, estabilizadas por la superficie Ce^{4+} . Lo anterior sugiere una posible interacción entre estos dos componentes ($\text{PtO}_x - \text{Co}_3\text{O}_4$), lo que podría facilitar la formación de las aleaciones Pt-Co con posibles efectos sinérgicos [Pt-Co y Ce-Zr], que se encuentran asociados con las transferencias de electrones entre las dos fases metálicas. El último pico de reducción para este material tiene que ver con la reducción de Ce^{4+} presentes a nivel másico.

El catalizador Ce-Zr-Co-Pt muestra cuatro picos de reducción (82 °C, 171 °C, 317 °C y 956 °C), los dos primeros picos están relacionados con la reducción de Rh^{3+} , junto con Co_3O_4 ,

y Ce^{4+} de la superficie. Es evidente que estos dos picos aparecen a menor temperatura con respecto al catalizador Ce-Zr-Rh, lo cual indica un efecto sinérgico entre Co y Rh similar al evidenciado por Co y Pt, que permite la reducibilidad del material a bajas temperaturas. El pico a 317 °C tiene relación con especies oxidadas de Co en fuerte interacción con el soporte y finalmente, el último pico de reducción para este material tiene que ver con la reducción de Ce^{4+} presentes a nivel másico.

Los picos de reducción mostrados por el catalizador Ce-Zr-Co-Pt-Rh (331 °C, 483 °C, 696°C y 861 °C), evidencian una mayor estabilidad hacia la reducción con respecto a los otros óxidos que contienen metales nobles, hecho que puede estar relacionado con la formación de aleaciones Pt-Rh [66], que dificultan la reducción de ambos metales. El primer pico entonces está relacionado con la reducción de especies Pt-Rh-O_x, mientras que el segundo, con la reducción de especies superficiales Co₃O₄ en interacción con especies Pt-Rh-O_x. El tercer pico se encuentra relacionado con la reducción especies Co₃O₄ de mayor interacción con el soporte y reducción superficial de Ce^{4+} . Finalmente el último pico de reducción para este material tiene que ver con la reducción de Ce^{4+} presentes a nivel másico.

3.3. Comentarios sobre la caracterización

En general en cuanto a su composición, todos los óxidos sintetizados muestran microhomogeneidad y también todos poseen la fase fluorita deseada, estos detalles indican que el método de preparación es altamente reproducible. Otras propiedades como por ejemplo las texturales y morfológicas dependen en gran manera de la presencia de una u otra fase activa. Es importante manifestar además, que propiedades como la reducibilidad y la fase cristalina, podrían ser factores diferenciadores en cuanto a la actividad catalítica de estos materiales, no obstante esto no se pudo saber con certeza hasta el desarrollo de los ensayos catalíticos.

Capítulo 4. Pruebas catalíticas y sistema de reacción del RFA

La implementación de las pruebas catalíticas tuvo en cuenta la ventana de operación enmarcada por el análisis termodinámico realizado (ver capítulo 2) y la literatura consultada (ver anexo B). Tres etapas fueron propuestas para el ensayo de los catalizadores. En la etapa I, los siete óxidos sintetizados fueron sometidos a la reacción de RFA, con las mismas condiciones de reacción (ver tabla 4.1.). En la etapa II, teniendo en cuenta los resultados de selectividad, conversión y rendimiento de la etapa I, se eligieron los tres mejores catalizadores para ser sometidos a la reacción de RFA a una temperatura más elevada (variación de la temperatura) que en la primera etapa, las condiciones de reacción usadas en estas pruebas se pueden revisar en la tabla 4.6. Finalmente en la etapa III, se probó el catalizador con mejor desempeño, en cuanto a selectividad, conversión y rendimiento de la etapa II, sometiendo este catalizador a dos nuevas reacciones, modificando la temperatura y la concentración de glicerina en la solución de partida, en la tabla 4.9. se registraron los valores de las condiciones de reacción utilizados en la etapa III. En ninguna de las etapas se realizó activación previa de los catalizadores en H_2 .

La presión inicial de reacción se mantuvo constante en 1,38 bar de N_2 . Por su parte la presión final de operación fue la autógena según la temperatura de reacción utilizada para cada prueba. La agitación se mantuvo constante para todos los ensayos en 500 rpm (magnética o mecánica). La relación entre las milimoles de fase activa en el catalizador alimentado y las moles de glicerina presentes al inicio de la reacción se mantuvieron constantes para todos los ensayos. Este valor oscila de acuerdo al catalizador que se emplea, más que todo en los catalizadores monometálicos, ya que la concentración de los metales nobles (Pt y Rh) en el óxido, con respecto al metal de transición (Co) es por lo menos 4 veces menor. Los valores de esta relación se registraron en la última columna de la tabla 4.1., siendo los mismos para todas las etapas. Finalmente los cálculos para el pesaje de la fase activa se realizaron teniendo en cuenta los resultados de *XRF*.

Un esquema simplificado de la planta de RFA usada en la etapa I de las pruebas catalíticas, es mostrado en la figura 4.1. Con el objetivo de realizar dichas pruebas de RFA de glicerina,

esta planta fue montada y puesta en marcha en el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia (LIQ). Los aditamentos que conforman este banco de pruebas, tuberías, uniones, válvulas y demás, están construidas en acero inoxidable 316 y fueron obtenidas de la casa proveedora especializada *Swagelok*. Este banco de pruebas puede dividirse en 7 partes, las cuales están claramente definidas en la figura en mención, a continuación se brinda una leve descripción del montaje:

A) Volumen de reacción: Está conformado por un recipiente de acero inoxidable 316, de capacidad de 300 ml (recipiente cilíndrico de 15 cm largo x 2,5 cm de diámetro), el cual se sella herméticamente con una tapa roscada y atornillada tipo *Parr* hecha a la medida. Dentro del reactor se deposita un frasco de boro-silicato de capacidad 230 ml, allí es donde se encontrara contenida la muestra reactiva (solución de glicerina + catalizador + magneto). Para el calentamiento del reactor se emplean dos resistencias de 300 watt de 5 cm de ancho cada una (temperatura máxima alcanzada, 240 °C), tipo abrazadera en contacto directo con la pared externa del vaso del reactor, debidamente aisladas al exterior con una chaqueta compuesta por material cerámico y fibra de vidrio.

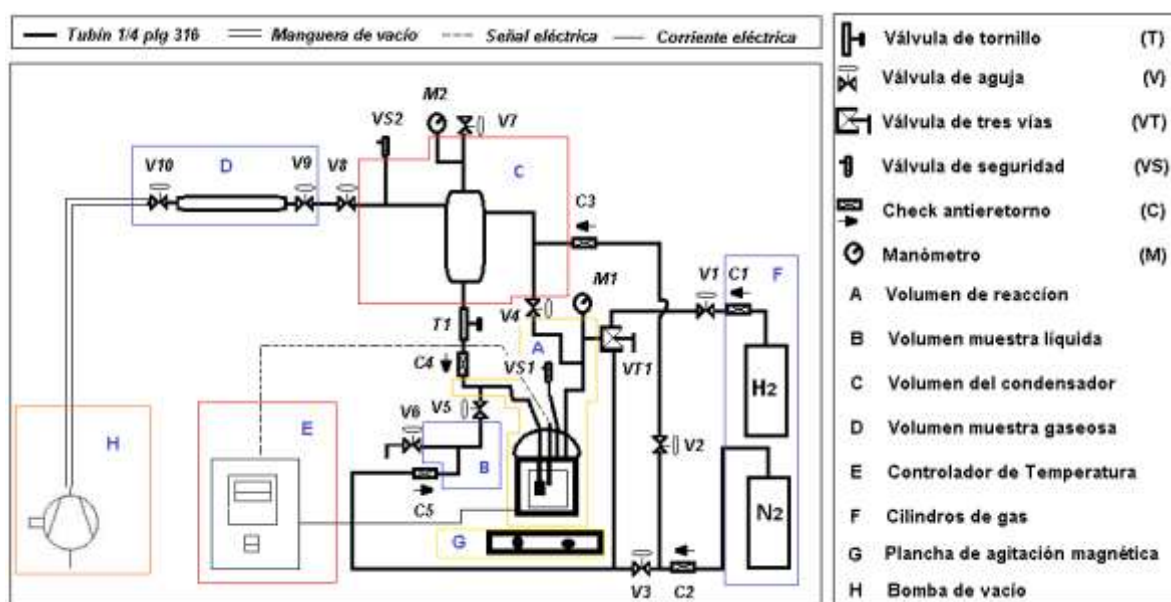


Figura 4.1. Sistema de reacción 1 de RFA utilizado en la etapa I

Cuatro conductos posee la tapa del reactor, solo dos de ellos internamente llegan a estar en contacto con la muestra (1,5 cm por encima del fondo del recipiente). De los dos conductos que están en contacto con la muestra, el primero es un termo pozo sellado,

donde se instala la termocupla para la medición de la temperatura de reacción en el interior del reactor. El otro conducto es una tubería abierta, finalizada en un filtro de acero inoxidable roscado para la toma de muestras líquidas sin catalizador. En cuanto a los conductos que finalizan en la tapa, sin adentrarse en el recipiente, el primero de ellos conduce a una válvula de seguridad fijada a 1000 psi de presión, la cual es la máxima presión admitida por diseño para este equipo. El segundo es el que conecta al manómetro de registro de la presión, la admisión de gas de presurización (N_2 o H_2) y la toma de muestra gaseosa. En total 432,5 ml es el volumen interno de esta sección del equipo, incluyendo reactor, tapa y tuberías.

B) Volumen de muestra líquida: Es una pequeña fracción de tuberías limitadas por las válvulas V5 y V6 y el antiretorno C5, de aproximadamente 3 ml de capacidad, que sirve para aislar una muestra líquida del interior del reactor, evitando generar perturbaciones demasiado grandes a la hora de tomar una alícuota del interior del reactor.

C) Volumen del condensador: Esta sección permite capturar muestras gaseosas generadas o vaporizadas en el reactor de forma controlada (usando V4), facilitando el retorno de los condensables al reactor (por medio de T1 y C4) y permitiendo la separación de los no condensables, los cuales pueden ser admitidos en la sección D para ser analizados por cromatografía de gases. En total el volumen interno de esta sección es de 609 ml, incluyendo condensador y tuberías de conexión.

D) Volumen de muestra gaseosa: Esta sección consta de un recipiente cilíndrico (25 cm de largo x 2,4 cm de diámetro) limitado por las válvulas V9 y V10 que puede ser desacoplado del sistema, para transportar la muestra gaseosa. El recipiente como los demás aditamentos de la planta, está constituido en acero inoxidable 316, con un volumen total de 475 ml.

E) Controlador de temperatura: El control de calentamiento del reactor hace por regulación de la energía administrada a las resistencias, este se lleva a cabo con un controlador *PID* de lazo único *EZ-ZONE PM* de la casa proveedora *Watlow*.

F) Cilindros de gas: Con el fin de realizar purgas en el sistema (antes y después de las reacciones de RFA), reducciones de los catalizadores y presurizaciones del sistema (búsqueda de fugas entre otras), se instaló un sistema de gases de alta presión. Los gases empleados son H_2 y N_2 (grado 5), son suministrados por la casa proveedora Linde de Colombia.

G) Plancha de agitación magnética: Para mantener en régimen turbulento la mezcla reactiva, se empleó una plancha de agitación magnética marca *SLR - SI Analytics*, la cual es colocada en la base del recipiente reactor.

H) Bomba de vacío: Un sistema de vacío fue acoplado con el fin de retirar la mayor proporción de aire en el reactor y otras secciones. Las purgas del sistema se realizaron con N_2 combinándose con el retiro de los gases, empleando una bomba de vacío *Gast* modelo *DOA-P703-AA*.

4.1.1. Análisis cromatográfico

Los productos no condensables y condensables de la reacción de RFA se analizaron mediante cromatografía de gases (GC), utilizando en el primer caso un cromatógrafo *Hewlett Packard serie 5890* (serie A y serie II) y para los condensables un cromatógrafo *Perkin Elmer Clarus 500*. En el caso de los no condensables se emplearon dos columnas para la identificación acopladas a detectores *TCD*, la primera una columna empacada *5A molecular Sieve* para la identificación de H_2 , CO , CH_4 , y C_2H_4 , mientras que para la determinación del CO_2 , se empleó una columna capilar *RT-Qplot*. Por otro lado, para los productos condensables se usó una columna capilar *Stabilwax* acoplada a un detector *FID*. La cuantificación de los no condensables mediante curvas de calibración por el método del estándar externo, mientras que para el cálculo de los factores de respuesta de los compuestos condensables se implementó el método del estándar interno. En el anexo D se describen los parámetros relevantes de las técnicas cromatográficas utilizadas.

4.1.2. Conversión, selectividad y productividad

La conversión, la selectividad y la productividad se determinaron teniendo en cuenta las definiciones comunes para esta reacción [40-45].

La conversión global de glicerina se definió como:

$$X^{gly} = \frac{n_i^{gly} - n_f^{gly}}{n_i^{gly}} \times 100$$

Donde:

n_i^{gly} = Moles iniciales de glicerina

n_f^{gly} = Moles finales de glicerina

La selectividad a H₂ se definió como:

$$S_{H_2} = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ producidas}}{\text{moles de C en el gas producido}} \times \frac{1}{R} \times 100$$

Donde:

R = La relación estequiométrica entre productos principales del reformado de glicerina

$$\frac{H_2}{CO_2} = \frac{7}{3}$$

La selectividad a productos líquidos o gaseosos que contiene C se definió como:

$$S_p = \frac{(\text{moles producidas del compuesto}) \times (\# \text{ de átomos de C en el compuesto})}{(\text{moles de glicerol consumido}) \times 3} \times 100$$

La productividad a H₂ se definió como:

$$P_{H_2} = \frac{\text{mol de } H_2 \text{ producido}}{n_i^{gly} \times 7} \times 100$$

4.2. Ensayos catalíticos etapa I

En la etapa I se llevó a cabo la reacción de RFA empleando el sistema descrito en la sección 4.1. En esta etapa se realizó seguimiento en el tiempo de la reacción, tomando muestras gaseosas (a las 2, 4, 6 y 7 horas de reacción) y muestras líquidas (a las 2, 4 y 7 horas de reacción). Las condiciones de reacción de esta etapa se registran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones de reacción utilizadas en la etapa I

Primera etapa						
Catalizador	% glicerina	Temperatura (°C)	Presión inicial N2 (bar)	Presión final(bar)	Tiempo de reacción (h)	mmol de fase activa/mol de glicerol alimentado
Ce-Zr	10	225	1,38	25	7	0
Ce-Zr-Co	10	225	1,38	25	7	0,762
Ce-Zr-Pt	10	225	1,38	25	7	0,043
Ce-Zr-Rh	10	225	1,38	25	7	0,043
Ce-Zr-Co-Rh	10	225	1,38	25	7	0,762
Ce-Zr-Co-Pt	10	225	1,38	25	7	0,762
Ce-Zr-Co-Pt-Rh	10	225	1,38	25	7	0,762

4.2.1 Reactividad en catalizadores monometálicos

Se pueden observar en la figura 4.2 los valores de conversión alcanzados en la reacción de RFA cuando se emplearon los catalizadores monometálicos. La conversión en el óxido Ce-Zr tiene el valor más bajo, lo cual indica que por sí solo, este no es capaz de llevar a cabo en gran extensión la reacción de RFA. La adición de un metal al Ce-Zr mejora la conversión en por lo menos un orden de magnitud en las primeras dos horas de reacción.

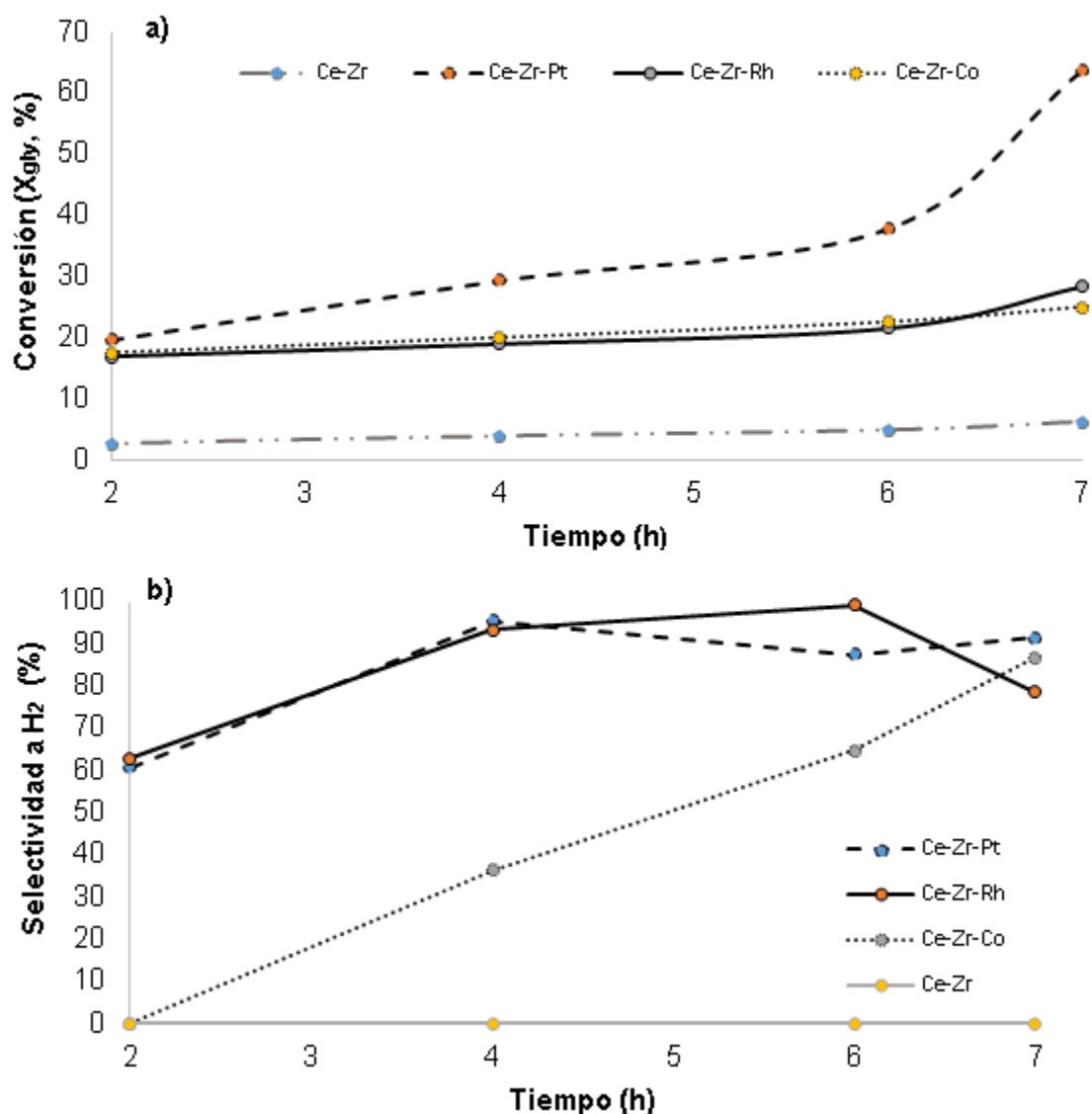


Figura 4.2. a) Conversión de glicerina para catalizadores monometálicos. b) Selectividad a H₂ para catalizadores monometálicos; temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Por otro lado, los valores de conversión a las dos horas de reacción, para los tres catalizadores monometálicos son muy próximos entre sí. Sin embargo, trascurridas esas dos horas de reacción, solo el catalizador Ce-Zr-Pt demostró ser capaz de seguir transformando la glicerina, mientras que para sus contrapartes Ce-Zr-Co y Ce-Zr-Rh, el valor de la conversión permanece casi que invariante después de siete horas de reacción.

Los metales nobles Pt y Rh muestran selectividades por encima de 60% en todo el tiempo de experimentación, mientras que para el Co la selectividad es bastante baja antes de las cuatro horas de reacción, llegando a equipararse con las de Pt y Rh después de las seis horas de reacción.

En la figura 4.4. se comparan los resultados globales de selectividad, conversión y productividad de los catalizadores monometálicos. Bajo las condiciones de reacción, de estos cuatro materiales, el catalizador con el mejor desempeño para la producción de H₂ fue el Ce-Zr-Pt. Mostrando una productividad a H₂ de 35,4%, selectividad a H₂ de 83,2 % y conversión de 63,6%.

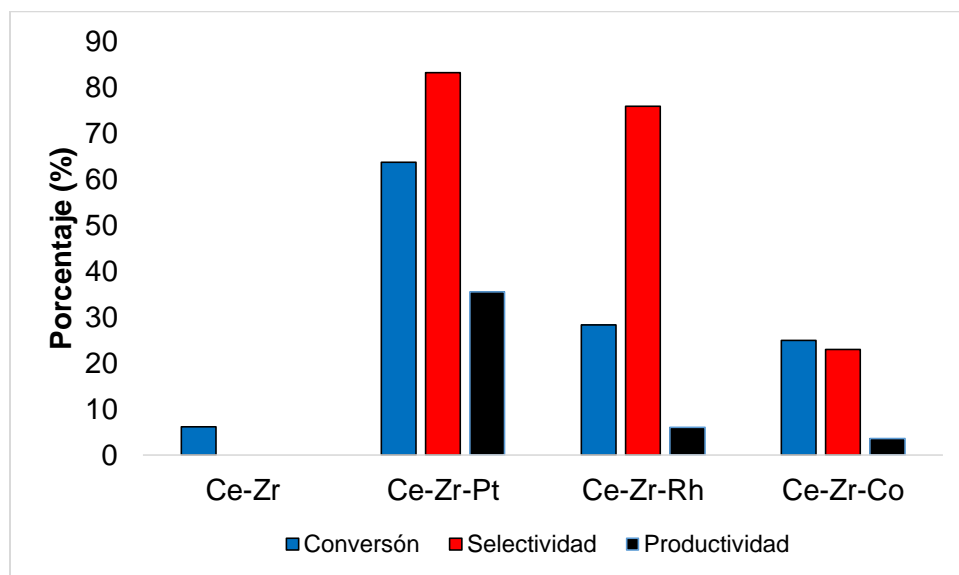


Figura 4.3. Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H₂ y productividad a H₂ para catalizadores monometálicos. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Las composiciones globales promedio (siete horas de reacción) del efluente gaseoso para los catalizadores monometálicos se encuentran consignadas en la tabla 4.2. En el caso del soporte no fue posible la identificación de H₂, pero si se pudo verificar al final de la reacción el cambio de coloración del material Ce-Zr, de amarillo (estado oxidado) a grisáceo metálico

(estado reducido). Este mismo fenómeno fue evidenciado para todos los materiales empleados en los ensayos realizados. Lo anterior indica que bajo las condiciones reductoras del RFA ocurre la activación de los óxidos metálicos y que dichos materiales (en estado oxidado) también poseen una mínima actividad en el RFA de glicerina. No fue posible cuantificar el porcentaje de reducción de los materiales en la reacción de RFA, pues al separarlos por filtración de la solución residual y secarlos en atmósfera de aire (130 °C por 12 horas) estos recuperaban la coloración obtenida después de la calcinación, indicativo de su reoxidación, esta propiedad también fue reportada por Araque *et al* [56].

Tabla 4.2. Composición global del efluente gaseoso para los catalizadores monometálicos. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Compuestos (% molar)	Ce-Zr	Ce-Zr-Pt	Ce-Zr-Rh	Ce-Zr-Co
Hidrógeno	0,0	66,0	63,9	34,8
Dióxido de Carbono	100,0	34,0	27,3	60,2
Metano	0,0	0,0	8,5	4,5
Monóxido de carbono	0,0	0,0	0,2	0,5

Los catalizadores monometálicos demostraron promover una generación de CO₂ >27% molar. Esto puede ser atribuido a las excelentes propiedades de movilidad de oxígeno presentes en los óxidos mixtos de Ce y Zr.

La aparición de compuestos como CH₄ y CO en el efluente reactivo de los catalizadores con fase activa de Rh y Co, puede estar enlazado al favorecimiento de reacciones de metanación y menor capacidad de activación del H₂O para favorecer la reacción de WGS.

La distribución global de la concentración de productos líquidos para los catalizadores monometálicos se registra en la tabla 4.3., mientras que el comportamiento en el tiempo de este valor se registra en la gráfica 4.4.

La aparición de grandes concentraciones de 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol en los catalizadores Ce-Zr y Ce-Zr-Co, podrían explicar la baja concentración de H₂ en la fase gaseosa, ya que para la generación de estos productos es necesario pasos de deshidratación-hidrogenación, donde el H₂ generado por otras reacciones es empleado para sintetizar dichos dioles.

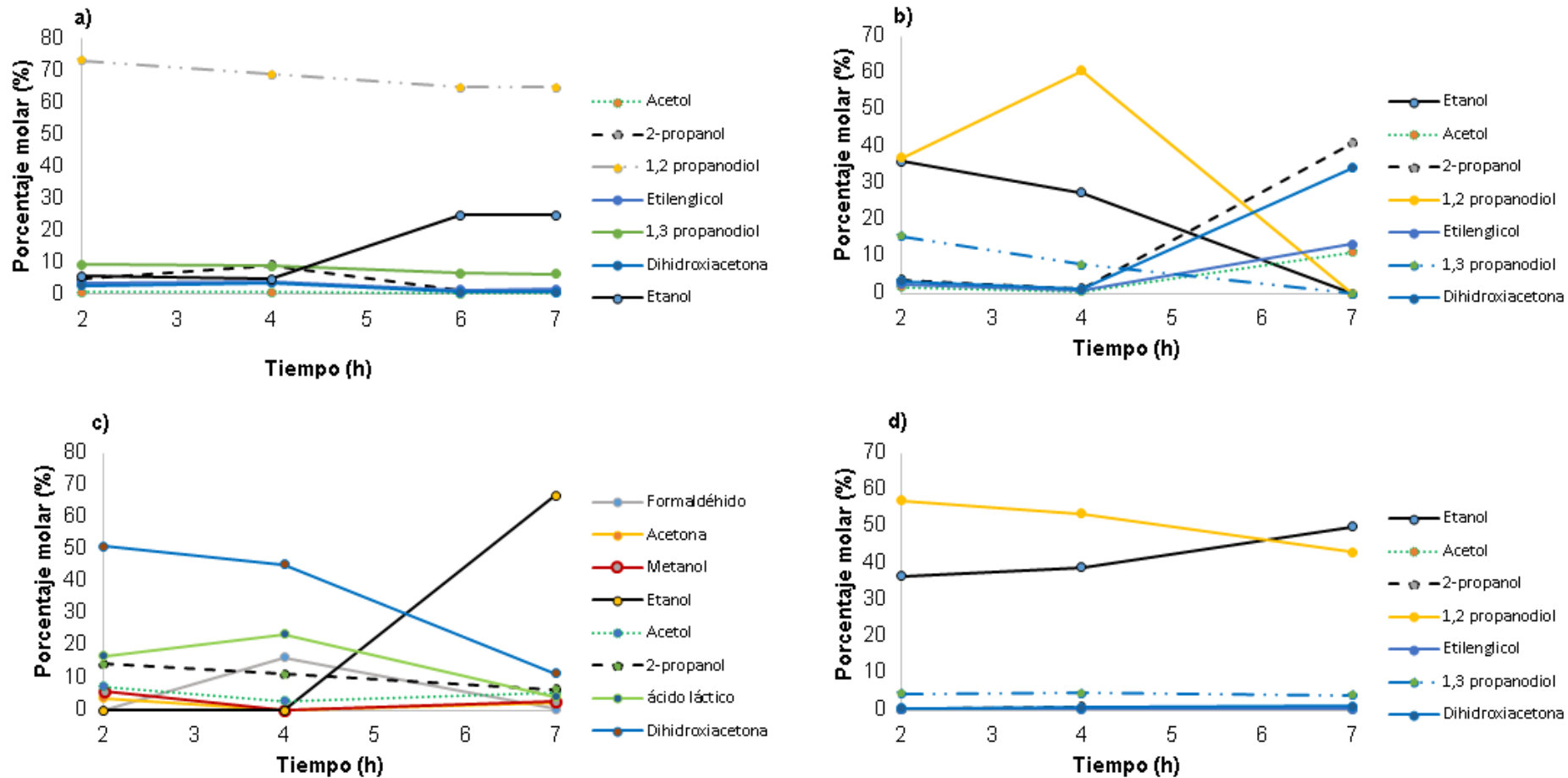


Figura 4.4. Evolución en el tiempo del efluente líquido para los catalizadores monometálicos: a) Ce-Zr, b) Ce-Zr-Co, c) Ce-Zr-Pt y d) Ce-Zr-Rh. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Tabla 4.3. Composición global del efluente líquido para los catalizadores monometálicos. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Compuesto	Porcentaje molar (%)			
	Ce-Zr	Ce-Zr-Co	Ce-Zr-Pt	Ce-Zr-Rh
Formaldehído	0,0	0,0	2,5	0,0
Acetona	0,0	0,0	2,1	13,1
Metanol	0,0	0,0	8,7	2,4
Etanol	15,7	57,2	44,2	0,0
Acetol	0,6	1,6	4,8	10,6
1-propanol	0,0	0,0	0,0	0,0
2-propanol	4,5	4,7	7,7	2,4
Ácido láctico	0,0	0,0	7,9	5,1
Propionaldehído	0,0	0,0	0,0	31,5
Etilenglicol	4,4	3,4	0,0	0,0
1,3-propanodiol	7,8	10,1	0,0	0,0
Dihidroxiacetona	2,2	4,8	22,1	34,9
1,2-propanodiol	64,8	18,2	0,0	0,0

Se puede destacar que los catalizadores con fase activa Co y Pt pueden generar concentraciones altas de etanol, mostrando una alta capacidad de descarbonilación mientras que la aparición de compuestos como acetol, propionaldehído y acetona en el catalizador con fase activa Rh permite prever una gran capacidad de deshidratación.

La adición de átomos de Zr al soporte CeO₂ puede llegar a modificar la acidez superficial del soporte, tal y como lo reporta [62]. La aparición de pequeñas cantidades de acetol en el efluente reactivo del catalizador Ce-Zr es indicativo de que la acidez del soporte podría estar promoviendo la reacción de deshidratación y que en este ambiente rico en H₂ rápidamente se produce la reacción de hidrogenación a 1,2 propanodiol, lo cual explica la alta concentración de este compuesto en la mezcla de productos. Por otro lado, la evolución de etanol en el tiempo para los catalizadores Ce-Zr-Pt y Ce-Zr-Rh se incrementa a medida que el tiempo aumenta. Lo anterior podría estar relacionado con el aumento en la

concentración de H₂, junto con la capacidad descarboxilante e hidrogenante de los metales nobles [39].

4.2.2. Reactividad de los catalizadores bimetalicos y el trimetalico.

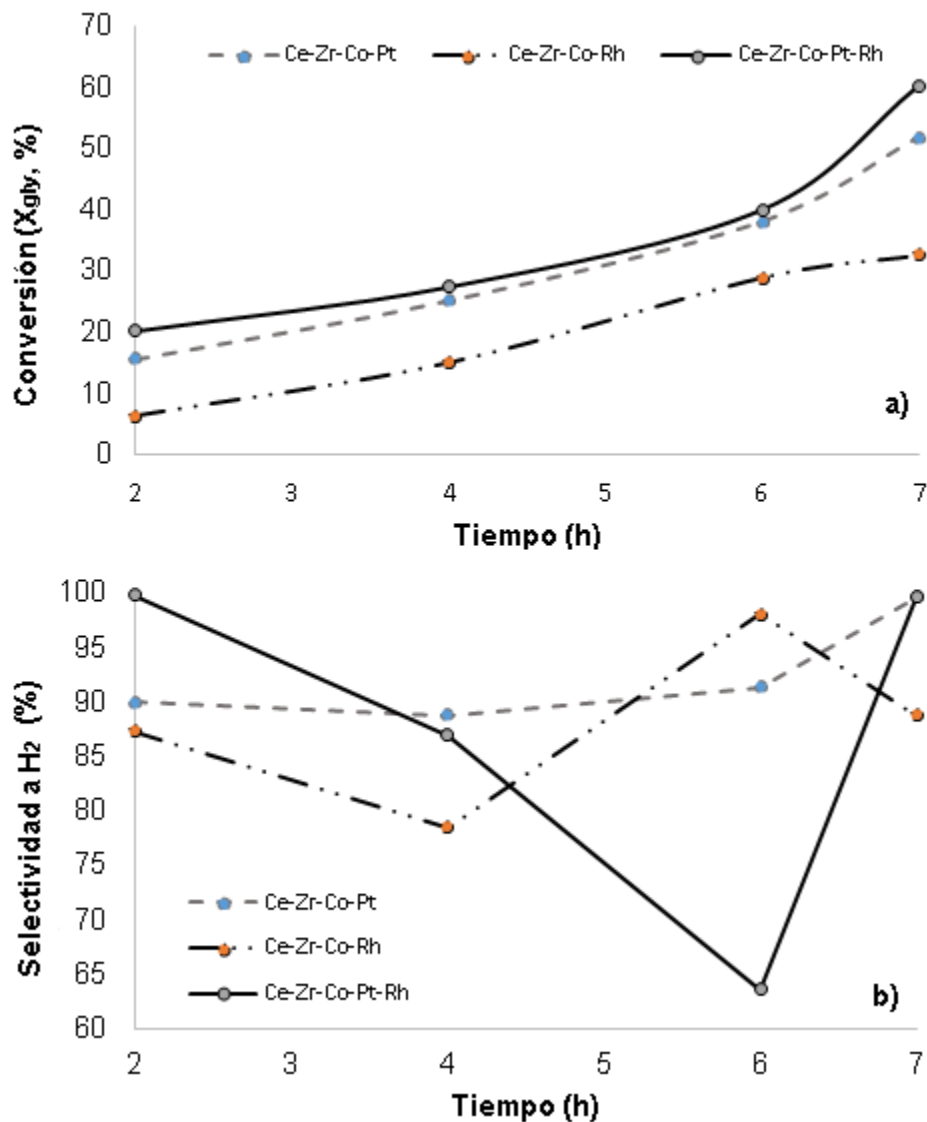


Figura 4.5. a) Conversión de glicerina para catalizadores bimetalicos y trimetalico. b) Selectividad a H₂ para catalizadores bimetalicos y trimetalico. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Los valores de conversión y selectividad a H₂ en el tiempo para los catalizadores bimetalicos y trimetalico se graficaron en la figura 4.5. Se puede observar que el nivel de conversión a las dos horas es diferente para los tres materiales, esta diferencia se mantiene más o menos constante durante todo el experimento. A diferencia de sus contrapartes monometalicas, el

valor de la conversión se incrementa en el tiempo para todos los catalizadores plurimetálicos, siendo este incremento más aguzado para los óxidos Ce-Zr-Co-Pt-Rh y Ce-Zr-Co-Pt.

En general los niveles de selectividad a H₂ para los catalizadores bimetalicos y trimetalico son mayores que para los catalizadores monometalicos, manteniéndose en promedio mayores a 80% durante las siete horas de reacción.

En la figura 4.7.a se comparan los resultados globales de selectividad, conversión y productividad de los catalizadores bimetalicos y trimetalico. Bajo las condiciones de reacción empleadas en RFA de glicerina en presencia de estos tres materiales, el catalizador con el mejor desempeño para la producción de H₂ fue el Ce-Zr-Co-Pt. Mostrando el valor de productividad a H₂ y selectividad a H₂ más altos (44,8% y 92,8%), mientras que el óxido trimetalico fue el que mostró el mayor nivel de conversión (60,4%).

Entre los productos gaseosos generados en presencia de estos óxidos para las condiciones de operación tampoco se detectó presencia de CO (ver tabla 4.4). Una vez más esto se debe a las excelentes propiedades de movilidad de oxígeno presentes en el soporte Ce-Zr, las cuales permiten que se favorezca la reacción de WGS. La presencia de metano en los productos de reacción una vez más está asociada con la presencia de los metales Co y Rh y su capacidad para romper enlaces C-O en la molécula de glicerina y derivados. Es importante destacar que la concentración molar de metano generado en la reacción es menor para el catalizador bimetalico (Co-Rh) con respecto a los monometalicos (Co y Rh), lo cual podría estar asociado a una disminución en la capacidad de adsorción del CO en la fase bimetalica, al compararla con las fases monometalicas, lo cual permite menor formación de este alcano.

Tabla 4.4. Composición global del efluente gaseoso para los catalizadores bimetalicos y trimetalico. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Compuestos (% molar)	Ce-Zr-Co-Pt	Ce-Zr-Co-Rh	Ce-Zr-Co-Pt-Rh
Hidrógeno	68,4	67,0	67,3
Dióxido de Carbono	31,6	29,2	31,9
Metano	0,0	3,8	0,8
Monóxido de carbono	0,0	0,0	0,0

En la figura 4.7 b, c y d se grafica el comportamiento en el tiempo de la composición de los productos condensables empleando los óxidos bimetalicos y trimetalico. En la tabla 4.5.

además se presenta el resultado global de dichas concentraciones. Es notorio que para los catalizadores que contienen platino, las concentraciones de productos líquidos que contienen un solo carbón (metanol y formaldehído) representan el mayor porcentaje molar (88,6% y 84% para Ce-Zr-Co-Pt y Ce-Zr-Co-Pt-Rh respectivamente).

Lo anterior está relacionado con la capacidad de la fase metálica de romper enlaces C-C, lo cual concuerda con la menor formación de metano (preferencia por la ruptura de enlaces C-O) en estos dos últimos óxidos. En el caso particular del catalizador Ce-Zr-Co-Rh sucede lo inverso, la capacidad de ruptura de enlaces C-C es relativamente nula, mostrando una concentración de 99,3 % a productos líquidos con 3 carbonos, 1,7% más alto con respecto a su contraparte monometálica Ce-Zr-Rh.

Tabla 4.5. Composición global del efluente líquido para los catalizadores bimetálicos y trimetálico. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Compuestos	Ce-Zr-Co-Pt	Ce-Zr-Co-Rh	Ce-Zr-Co-Pt-Rh
Formaldehído	20,1	0,0	10,1
Acetona	1,4	3,7	0,0
Metanol	68,5	0,5	73,9
Etanol	0,0	0,0	3,7
Acetol	0,0	9,4	0,0
1-propanol	3,7	0,0	8,0
2-propanol	0,0	0,2	0,0
Ácido láctico	0,0	3,4	0,0
Propionaldehído	0,0	21,9	0,0
Etilenglicol	0,0	0,2	0,1
1,3 propanodiol	0,0	39,0	0,0
Dihidroxiacetona	6,3	21,7	4,2
1,2 propanodiol	0,0	0	0,0

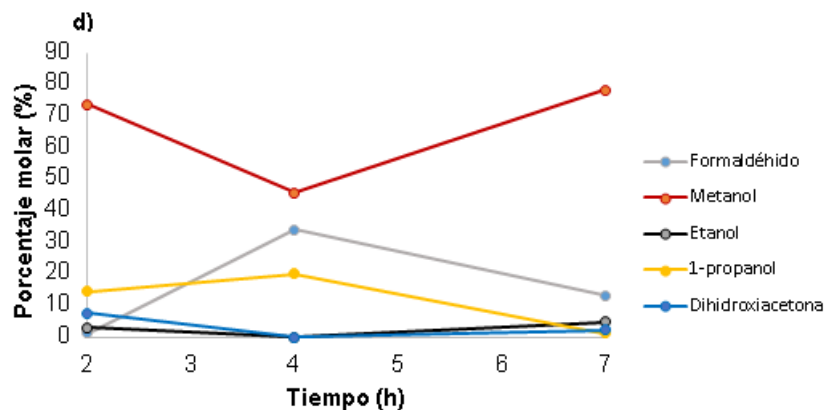
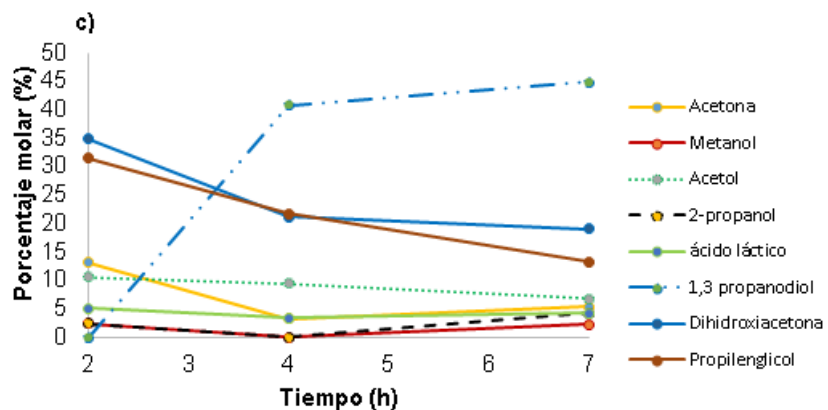
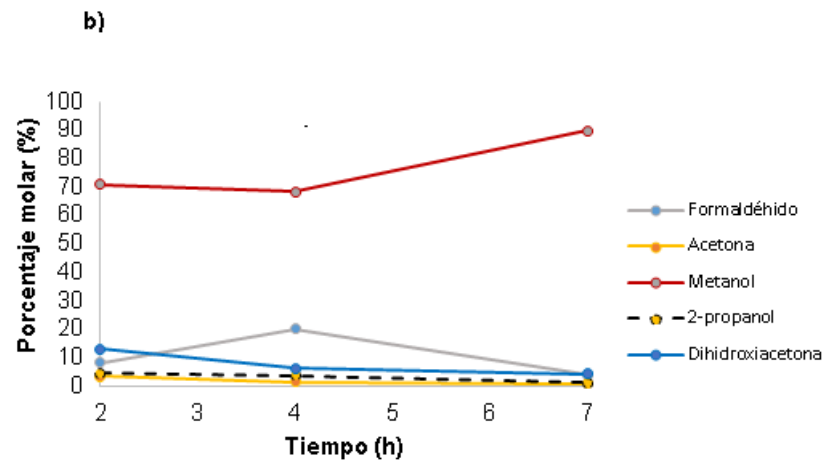
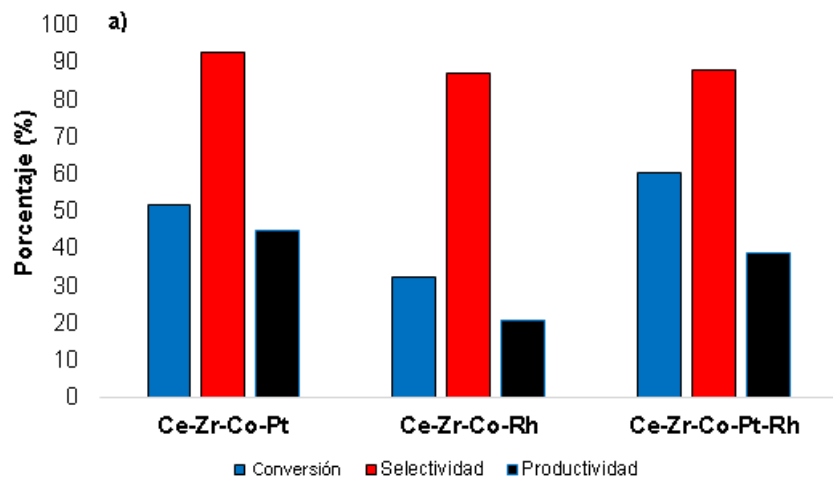


Figura 4.6. a) Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H₂ y productividad a H₂ para catalizadores bimetalicos y trimetalico, y la evolución en el tiempo del efluente líquido para el catalizador: b) Ce-Zr-Co-Pt, c) Ce-Zr-Co-Rh y d) Ce-Zr-Co-Pt-Rh. Temperatura = 225 °C, presión = 25 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

4.2.3 Comentarios sobre la reactividad de los catalizadores en etapa I

Las corridas catalíticas en la etapa I, evidenciaron que los catalizadores con mayor potencial en el RFA de glicerina son los que en su fase metálica contienen Pt. Siendo el orden de desempeño (selectividad, conversión, productividad) de mayor a menor el siguiente:

Ce-Zr-Co-Pt > Ce-Zr-Pt > Ce-Zr-Co-Pt-Rh > Ce-Zr-Co-Rh > Ce-Zr-Rh > Ce-Zr-Co > Ce-Zr

El desempeño superior de los catalizadores con fase activa de Pt está relacionada con sus conocidas capacidades de deshidrogenación-hidrogenación y la propensión a la fácil ruptura de enlaces C-C [39]. Por su parte las fases metálicas Rh y Co son propensas a la metanación [62], pues promueven la ruptura de enlaces C-O en la molécula de glicerina, que en combinación con sus capacidades hidrogenantes, son capaces de disminuir la selectividad a H₂ en el RFA, disminuyendo su desempeño en esta reacción.

En general la amplia movilidad de oxígeno proveniente de óxidos mixtos de Ce-Zr junto a las condiciones de operación del RFA favorecieron la eliminación de CO del efluente reactor en la mayoría de los óxidos, lo cual es beneficioso si se pretende utilizar el H₂ producido en generación de energía por alimentación a celdas de energía *PEM* [99].

Los catalizadores seleccionados para ser testeados en la etapa II, según lo descrito anteriormente son: Ce-Zr-Pt, Ce-Zr-Co-Pt y Ce-Zr-Co-Pt-Rh.

4.3 Ensayos catalíticos etapa II

La máxima temperatura que se puede alcanzar en el sistema de reacción 1 es de 240 °C, razón por la cual se implementó el uso de un sistema alternativo de reacción para la etapa II de las pruebas catalíticas.

La temperatura seleccionada para esta fase de los experimentos fue de 250 °C. El sistema de reacción 2 (ver figura 4.10.), presente en el Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE) de la Universidad Nacional, consta de un reactor *Parr* modelo HP/HT Serie 4540 de 500 ml, conectado a un sistema de gases de alta presión (H₂ y N₂).

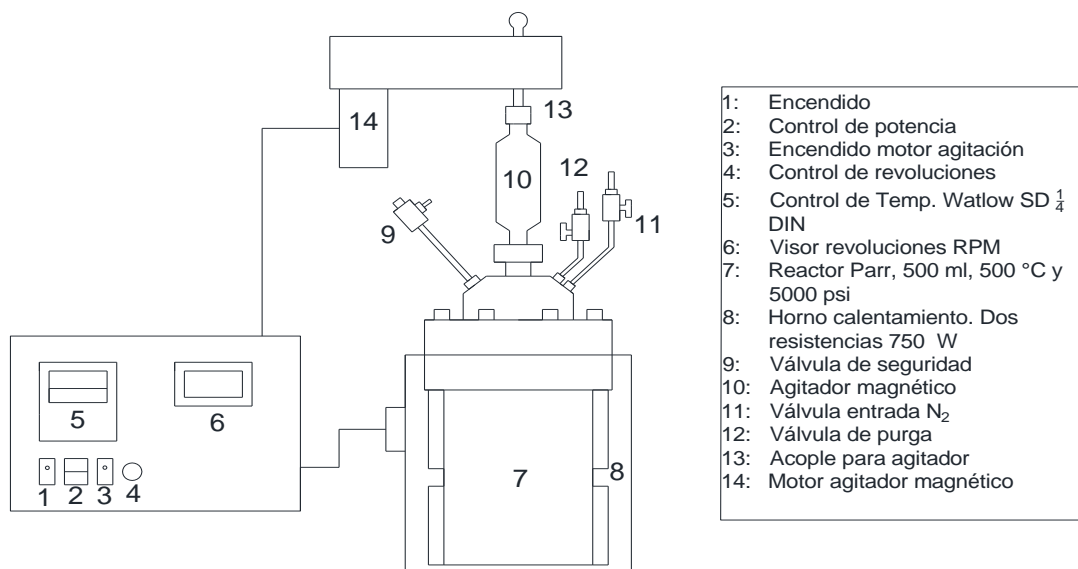


Figura 4.7. Sistema de reacción 2 de RFA utilizado en la etapa II. Adaptado de [100]

Se incluye un recipiente de borosilicato al interior del reactor para depositar las soluciones reactivas. El tiempo de reacción al igual que para la etapa I, fue de siete horas. La relación de fase activa/ glicerina alimentada se mantuvo constante. Se tomaron muestras finalizadas las siete horas de reacción de las fases líquida y gaseosa y se analizaron por las técnicas cromatográficas presentadas en la sección 4.1.1. Las condiciones de reacción para la etapa II se encuentran consignadas en la tabla 4.6.

Antes de iniciar las pruebas catalíticas de la etapa II, se llevó a cabo una prueba preliminar de duplicado de la reacción de RFA a 225 °C usando el catalizador Ce-Zr-Co-Pt realizado en la etapa I, guardando la misma relación de volumen vacío/volumen de solución empleado en el sistema I; para verificar la influencia del sistema empleado en los resultados finales de conversión, selectividad, productividad, concentración de la fase líquida y gaseosa. Los resultados obtenidos en esta prueba, difieren en un máximo de 3,2 % con respecto a la prueba realizada en el sistema de reacción 1 para alguno de los parámetros enunciados, lo que puede ser atribuido al error experimental.

Tabla 4.6. Condiciones de reacción utilizadas en la etapa II

Segunda etapa					
Catalizador	Glicerina (%)	Temperatura (°C)	Presión inicial (bar)	Presión final (bar)	Tiempo de reacción (h)
Ce-Zr-Pt	10,0	250	1,38	44,0	7,0
Ce-Zr-Co-Pt	10,0	250	1,38	44,0	7,0
Ce-Zr-Co-Pt-Rh	10,0	250	1,38	44,0	7,0

En la tabla 4.7. se consignan las concentraciones de los productos gaseosos para cada uno de los óxidos empleados en esta etapa. Es interesante observar la formación de metano en el catalizador Ce-Zr-Pt y Ce-Zr-Co-Pt. Bajo las condiciones de reacción de la etapa anterior este compuesto no se encontró entre los productos de reacción. Esto podría estar atribuido a dos factores, el primero es que el incremento en la temperatura favorece la actividad de la fase activa propiciando mayor rompimiento de enlaces tanto C-C como C-O y la segunda, tiene que ver con la mayor presión de operación que facilita la hidrogenación de los compuestos adsorbidos en la superficie catalítica. De los tres catalizadores evaluados la mayor concentración de metano en el efluente gaseoso se encontró en el catalizador bimetalico, sin embargo, también la mayor concentración de H₂ pertenece a este material.

En el catalizador Ce-Zr-Co-Pt-Rh la formación de metano se mantuvo relativamente constante, pero en cambio se observó la aparición de CO. Lo anterior podría estar atribuido al desfavorecimiento termodinámico de la reacción de WGS al aumentar la temperatura, como se evidencia en el análisis termodinámico realizado (ver capítulo 2). No obstante es evidente también que la capacidad de oxidación proveniente de la estructura fluorita se mantiene a estas condiciones de operación, ya que las concentraciones de CO₂ para todos los óxidos permanecen por encima de 28,8%, constatando una excelente movilidad de oxígeno.

Tabla 4.7. Composición global del efluente gaseoso para los catalizadores con mejor desempeño en la etapa I. Temperatura = 250 °C, presión = 44 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Compuesto (% molar)	Ce-Zr-Pt	Ce-Zr-Co-Pt	Ce-Zr-Co-Pt-Rh
Hidrógeno	69,5	69,6	67,3
Dióxido de carbono	30,1	28,8	31,8
Metano	0,4	1,6	0,6
Monóxido de carbono	0,0	0,0	0,3

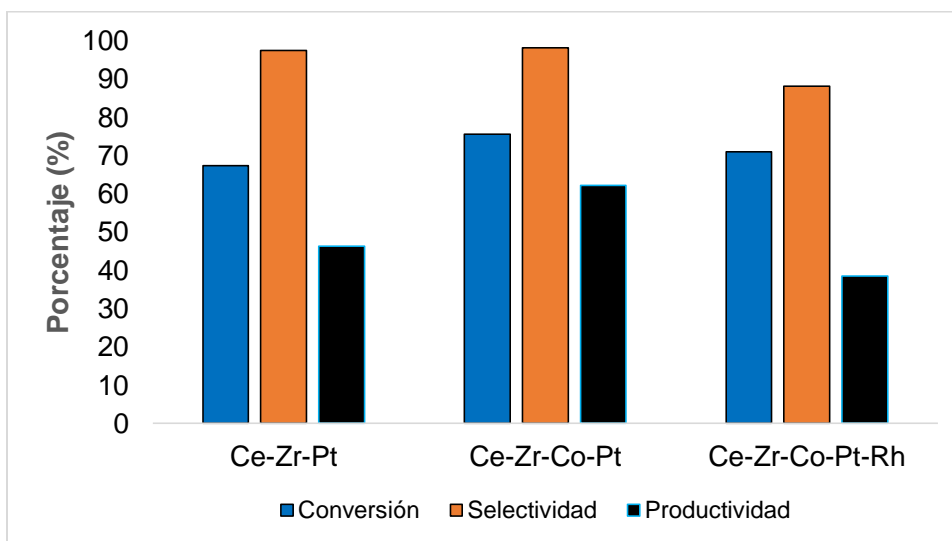


Figura 4.8. Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H₂ y rendimiento a H₂ para catalizadores con mejor desempeño en la etapa I. Temperatura = 250 °C, presión = 44 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

En la figura 4.11. se comparan los resultados de selectividad, conversión y productividad de los catalizadores seleccionados para la etapa II. Bajo las condiciones de reacción empleadas en el RFA de glicerina en presencia de estos tres materiales, el catalizador con el mejor desempeño para la producción de H₂ fue el Ce-Zr-Co-Pt.

Las selectividades para los óxidos monometálicos y bimetálicos aumentaron con respecto a la etapa I, siendo mayores para los catalizadores bimetálicos (98,1%) y permaneciendo constante para el óxido trimetálico. En cuanto a la conversión como era de esperarse aumentaron para todos los óxidos, siendo la más alta para el catalizador bimetálico (75,5%), invirtiendo el orden obtenido en la etapa I. La productividad al estar relacionada con estos últimos dos parámetros (conversión y selectividad) es también mayor para el catalizador Ce-Zr-Co-Pt, mejorando en un 39% con respecto a la etapa I.

Tabla 4.8. Composición global del efluente líquido para los catalizadores con mejor desempeño de la etapa I. Temperatura = 250 °C, presión = 44 bar, porcentaje de glicerina en el alimento = 10%

Compuestos	Porcentaje molar (%)		
	Ce-Zr-Pt	Ce-Zr-Co-Pt	Ce-Zr-Co-Pt-Rh
Formaldehído	7,6	1,7	4,0
Acetona	0,0	0,0	4,4
Metanol	42,6	38,2	29,7
Etanol	6,7	4,9	4,7
Ácido Acético	20,2	16,4	17,8
1,2 propanodiol	0,0	15,7	16,2
Etilenglicol	8,2	7,1	5,7
1,3 propanodiol	13,0	11,3	16,8
Dihidroxiacetona	1,7	4,7	0,7

La tabla 4.8. registra la concentración de los productos líquidos obtenidos en la etapa II de las reacciones catalíticas. Con respecto a la etapa I se conservan grandes porcentajes de formación de compuestos de un carbón, mientras que se da la aparición de porcentajes apreciables de 1,2 propanodiol y 1,3 propanodiol. Esto último podría estar relacionado con el aumento en la presión de operación, que favorece la rápida secuencia de deshidratación-hidrogenación de la glicerina.

Se da además la formación de ácido acético en medianas concentraciones para los tres óxidos, la cual no se presentó en la etapa I.

4.3.1. Comentarios sobre la reactividad de los catalizadores en la etapa II

Las corridas catalíticas en la etapa II mostraron que el catalizador con mayor potencial en el RFA de glicerina es el catalizador bimetálico Ce-Zr-Co-Pt. Siendo el orden de desempeño (selectividad, conversión, productividad) de mayor a menor el siguiente:

Ce-Zr-Co-Pt > Ce-Zr-Co-Pt-Rh > Ce-Zr-Pt

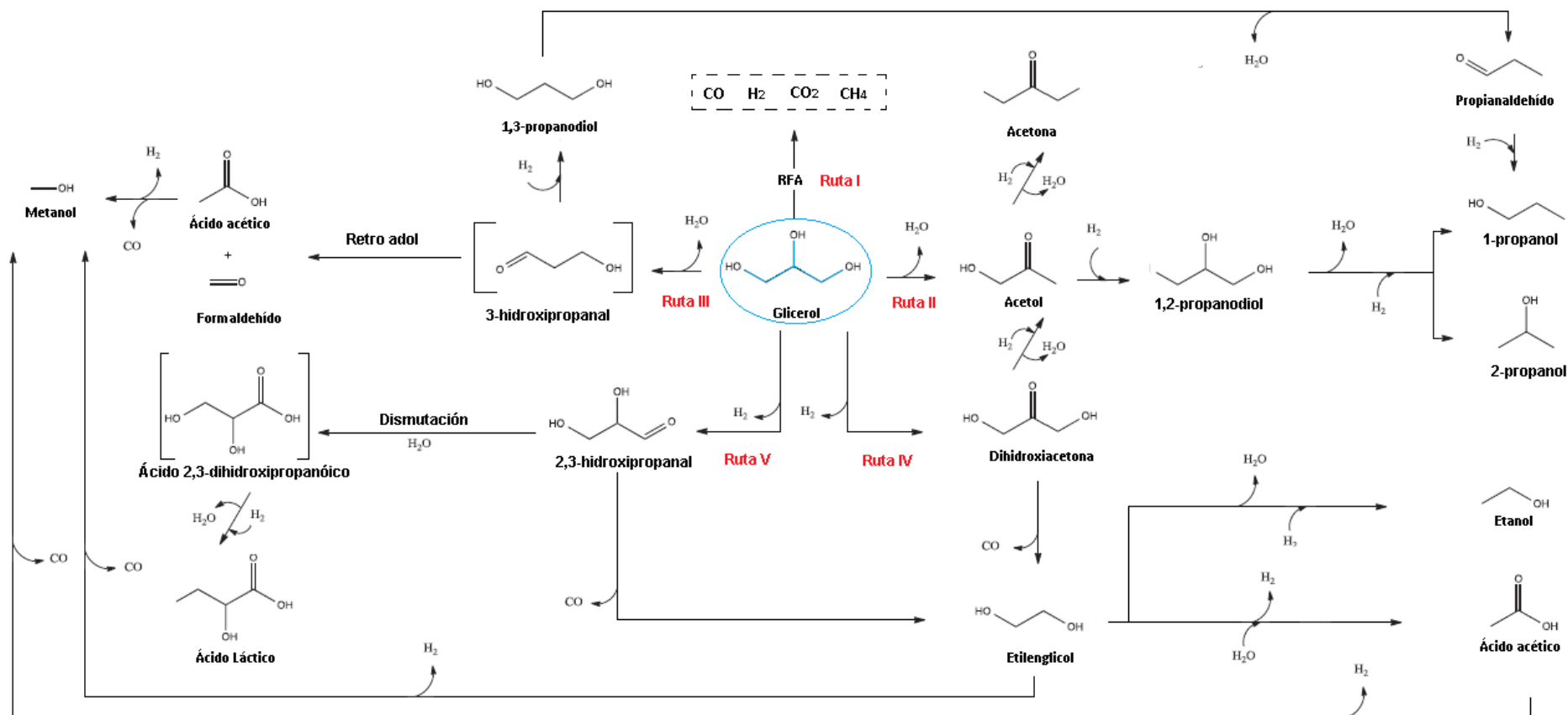


Figura 4.9. Esquema de reacción del RFA glicerina propuesta

La reducibilidad (según lo expuesto en la sección 3.3.5.) de estos materiales podría dar un indicio de su actividad catalítica, toda vez que en el caso de los catalizadores Ce-Zr-Pt y Ce-Zr-Co-Pt es posible la formación superficial de especies metálicas de Pt^0 y Co^0 o Pt-Co, que son fases activas en las reacciones del RFA. En el caso concreto de estos dos materiales la temperatura de operación (250 °C) está por encima del segundo pico de reducción de ambos materiales, razón por la cual se explica el mejoramiento en los niveles de conversión de cada uno. Para el caso del catalizador Ce-Zr-Co-Pt la reducción del primer pico no sería completa, por ello el mejoramiento de la conversión estaría más ligado al efecto de la descomposición térmica ya que la selectividad permanece constante con respecto a la etapa I, mostrando capacidad similar de realizar las reacciones de reformado a 225 °C y 250 °C.

El catalizador seleccionado para ser ensayado en la etapa III es el Ce-Zr-Co-Pt, pues a pesar de la formación de metano, su productividad es la más alta de los tres materiales ensayados en la etapa II, pudiendo ser controlada la formación de este subproducto mediante la manipulación de las condiciones de reacción.

4.4. Ensayos catalíticos en la etapa III

Las pruebas catalíticas en la etapa III fueron realizadas empleando el sistema de reacción 2. El tiempo de reacción al igual que para la etapa I y II, fue de siete horas. La relación de fase activa/glicerina alimentada se mantuvo constante. Se tomaron muestras finalizadas las siete horas de reacción de las fases líquida y la fase gaseosa y se analizaron por las técnicas cromatográficas presentadas en la sección 4.1.1. Las condiciones de reacción para la etapa III se encuentran consignadas en la tabla 4.9. Dos ensayos son propuestos, el primero modificando la concentración de glicerina que genera la maximización de H_2 , según el análisis termodinámico realizado (ver capítulo 2) y la segunda a presiones y temperaturas más bajas que las ensayadas en la etapa I y II (16 bar y 200 °C), estas variaciones buscan además determinar el efecto de dichas modificaciones en el contenido de CH_4 en el efluente gaseoso.

En la tabla 4.10. se registran las concentraciones de los efluentes gaseosos para los ensayos desarrollados en la etapa III. No se registra la aparición de CO, lo que indica que la reacción de *WGS* es favorecida a estas temperaturas. También se podría decir que las propiedades óxido-reductoras de la estructura fluorita, gracias a su movilidad de oxígeno,

favorece el desempeño de dicha reacción. Siendo entonces la reacción favorecida termodinámicamente y cinéticamente.

Tabla 4.9. Condiciones de reacción utilizadas en la etapa III

Etapa III					
Catalizador	Glicerina (%)	Temperatura (°C)	Presión inicial (bar)	Presión final (bar)	Tiempo de reacción (h)
Ce-Zr-Co-Pt	4,2	225	1,38	30	7
Ce-Zr-Co-Pt	10,0	200	1,38	16	7

Tabla 4.10. Composición global del efluente gaseoso para e catalizador con el mejor desempeño en la etapa II

Compuestos (% molar)	Ce-Zr-Co-Pt (200 °C)	Ce-Zr-Co-Pt (4%)
Hidrógeno	69,7	68,6
Dióxido de Carbono	30,2	29,3
Metano	0,1	2,1
Monóxido de carbono	0,0	0,0

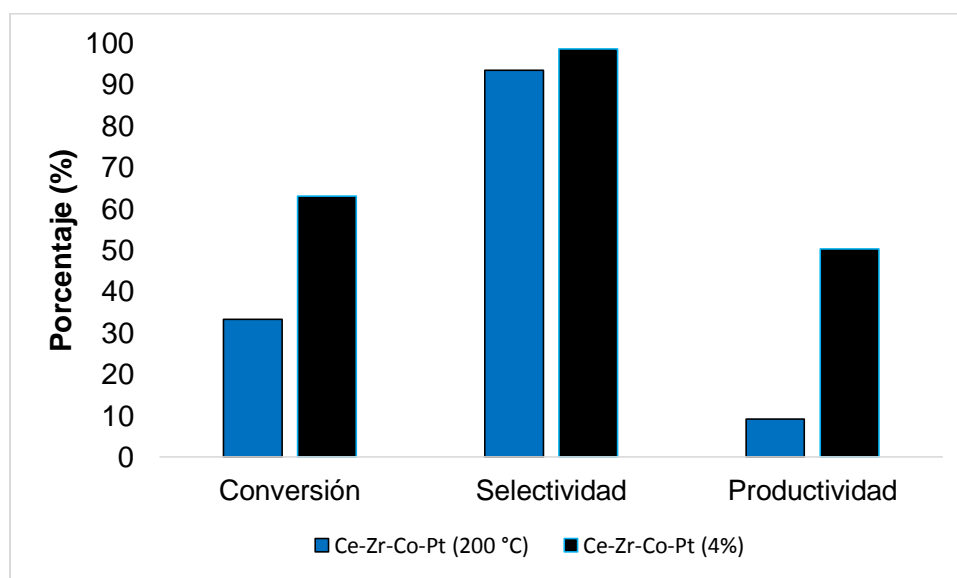


Figura 4.10. Comparación de los resultados globales de conversión, selectividad a H₂ y rendimiento a H₂ para el catalizador Ce-Zr-Co-Pt en la etapa III

El aumento en la formación de metano bajo la reducción del porcentaje de glicerina al mismo nivel de temperatura (225°C), puede estar relacionado a la mayor presión de

operación (30 bar vs 25 bar) que desplaza el equilibrio de las reacciones hacia la generación de menores moles de gas, favoreciendo también las reacciones de metanación. Por su parte, la aparición de metano a la temperatura de 200 °C está relacionada directamente con el favorecimiento termodinámico de las reacciones de metanación a bajas temperaturas (ver capítulo 2).

A pesar de la formación de metano en el ensayo a 225 °C y 4% de glicerina, los parámetros de conversión, selectividad y productividad mejoran con respecto al realizado a 225 °C y 10%. Siendo este último mayor en un 5,5 %.

Tabla 4.11. Composición global del efluente líquido para la etapa III

Compuestos	Ce-Zr-Pt-Co-200 °C	Ce-Zr-Co-Pt-4 %
Formaldehído	26,4	1,6
Acetona	2,1	2,1
Metanol	52,7	41,5
Etanol	5,9	7,8
Ácido Acético	0,0	13,2
1,2 propanodiol	0,0	14,6
Etilenglicol	4,9	3,1
1,3 propanodiol	0,0	14,6
Dihidroxiacetona	8,1	1,5

En la tabla 4.11. se presenta la composición de los productos líquidos para cada uno de los ensayos realizados en la etapa III. Nuevamente se da la producción en un gran porcentaje de los compuestos con un carbón (formaldehído y metanol), que como ya se había expresado, es indicativo de que el catalizador tiene una alta capacidad de ruptura de enlaces C-C. Por otro lado, para el ensayo con 4% de glicerina aparecen también medianas concentraciones de dioles, que están asociados al aumento en la presión de operación, la cual permite la hidrogenación de la molécula de glicerina antes de su descarboxilación.

4.4.1. Comentarios sobre la reactividad de los catalizadores en la etapa III

Gracias al diseño de las pruebas catalíticas, es posible obtener un panorama completo del efecto de la temperatura y la concentración de glicerina alimentada en el desempeño catalítico en la reacción de RFA de glicerina del óxido Ce-Zr-Co-Pt. La figura 4.13. registra

los valores de selectividad a H₂ y a CH₄, la conversión a glicerina y la productividad a H₂, evaluado a una concentración constante de glicerina de 10%. La selectividad a H₂ en el rango de temperatura evaluado siempre se encuentra por encima de 92%, permaneciendo relativamente constante entre 200 y 225 °C y aumentando solo en un pequeño porcentaje a 250°C. La selectividad a metano por el contrario, presenta un mínimo en 225 °C, lo que indica que a esas condiciones se pueden reducir las reacciones de metanación.

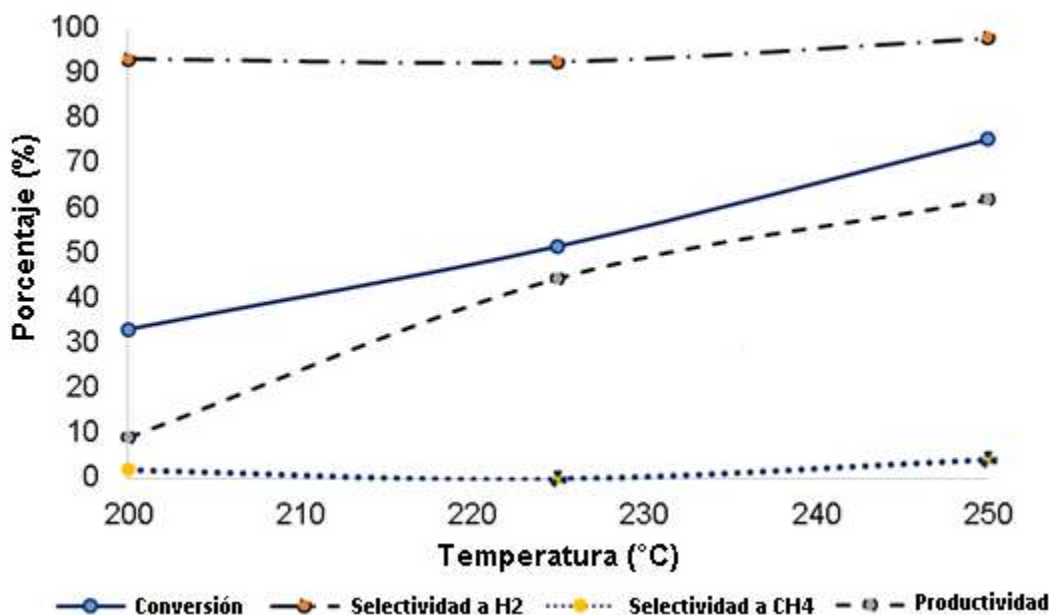
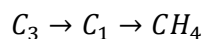


Figura 4.11. Efecto en la conversión de glicerina, la selectividad a H₂, la selectividad a CH₄, y la productividad a H₂ de la temperatura de reacción del RFA de glicerina usando el catalizador Ce-Zr-Co-Pt

En cuanto a la conversión y la productividad, ambos parámetros aumentan su valor con el incremento de la temperatura. La distribución de productos líquidos muestra un máximo de producción de compuestos C₃ a 225 °C, mientras que a esa misma temperatura se presenta un mínimo en la generación de compuestos C₁, estando relacionadas estas dos tendencias con la interconversión de unos en otros y el mínimo de generación del metano, ya que su producción depende directamente de la concentración de C₁.



Cabe mencionar además que la generación de productos C₂ se mantiene relativamente constante entre 200 °C y 225 °C (≈ 10%), pero decae hasta 0 a 250 °C. Este comportamiento podría explicar el pequeño aumento en la selectividad a H₂ a esta

temperatura, ya que debido a la fragmentación de las cadenas carbonadas se producirá más H₂.

Finalmente el efecto de la disminución en la concentración es positivo en cuanto a conversión, selectividad a H₂ y productividad, no siendo así para la selectividad a metano.

4.5. Mecanismo de reacción del RFA de glicerina

Se han planteado varias rutas de reacción para la glicerina [45-47], la mayoría de ellas concuerdan en que la distribución de los productos depende directamente del sistema catalítico empleado y las condiciones de reacción utilizadas.

Teniendo en cuenta lo anterior se proponen las siguientes rutas de reacción del RFA de glicerina, contemplando solo las reacciones de pérdida de carbonos y no de ganancia, ya que dichos productos a menudo en muy pocos trabajos son reportados para en este tipo de reacción, ni tampoco fueron detectados por cromatografía en la presente investigación. El esquema propuesto puede observarse en la figura 4.9. Se proponen 5 rutas de reacción para explicar la amplia variedad de compuestos presentes en la fase líquida y gaseosa.

Las reacciones principales del RFA de glicerina, como se indicó en la sección 1.5.5, conducen a la generación de CO e H₂, el CO en presencia de H₂ y H₂O, puede llegar a producir CH₄ o CO₂ (ruta I), esta conversión como ya se mencionó está ligada a la naturaleza del soporte y la fase activa del catalizador.

Las rutas II a V están relacionadas con pasos iniciales de deshidratación (II y III) o dehidrogenación (IV y V), restringiendo la descarboxilación solo para pasos secundarios.

Ruta I: para los catalizadores empleados, se dio la producción abundante de CO₂ gracias a las excelentes propiedades oxidantes de la fase fluorita, que permiten la conversión de CO a CO₂. La aparición del CH₄ está vinculada a la capacidad de la fase activa de romper enlaces C-O, favoreciendo la metanación por hidrogenación. Los materiales con fases activas Rh y Co en su estructura, presentaron este comportamiento. Es preciso aclarar que bajo las condiciones de operación, cualquiera de los productos líquidos presentes en estas rutas son factibles de ser reformados, para la producción de CO, H₂, CH₄ y CO₂: metanol [99], Etanol [75], etilenglicol [101], 1-propanol [102], 2-Propanol [103], entre otros.

Ruta II: Esta ruta se caracteriza por la pérdida de una molécula de agua, a través de la adsorción de un grupo hidroxilo terminal en la molécula de glicerina, con un rápido

reordenamiento y formación de un grupo carbonilo en el carbón central, generando la hidroxiacetona o acetol. Posteriormente la molécula de acetol puede ser hidrogenada para producir 1,2-propanodiol o hidrogenada y deshidratada para producir acetona. El 1,2-propanodiol puede ser deshidratado e hidrogenado para producir los monoalcoholes respectivos 1-propanol y 2-propanol, la generación de uno u otro dependerá de si la deshidratación ocurre en el primer o segundo carbono del diol.

Ruta III: Esta ruta ocurre si el reordenamiento y formación del grupo carbonilo, posterior a la deshidratación, ocurre en el carbón terminal, generando 3-hidroxiopropanal. Los corchetes encerrando este compuesto, se usaron para indicar que no fue detectado por cromatografía, por lo que se presume que es un intermedio de muy corta vida o menos estable con respecto a los subsecuentes productos. Este compuesto puede sufrir dos procesos. El primero se da, si el grupo carbonilo presente en el 3-hidroxiopropanal es hidrogenado, generando el 1,3-propanodiol. El 1,3-propanodiol puede ser deshidratado para por resonancia producir propionaldehído, este a su vez por hidrogenación del grupo carbonilo puede producir 1-propanol. El segundo proceso es posible si el 3-hidroxiopropanal sufre reacción retroaldólica, lo cual genera ácido acético y formaldehído. Finalmente el ácido acético puede, por descomposición producir metanol, CO e H₂.

Ruta IV: Si el primer paso que sufre la molécula de glicerina es la deshidrogenación en el carbón central, se produce dihidroxiacetona. Esta podría reaccionar por dos caminos. El primero en un paso consecutivo de hidratación deshidrogenación para generar acetol (conectando con la ruta II). La segunda opción implica descarboxilación para producir etilenglicol. El etilenglicol puede reaccionar de tres formas diferentes, a) podría por descomposición producir directamente metanol, CO e H₂, b) podría deshidratarse e hidrogenarse para producir etanol o c) hidrogenarse y deshidratarse para producir ácido acético. El ácido acético como ya se comentó, puede producir metanol y otros gases por descomposición. Esta otra alternativa para descomponer el ácido acético podría explicar el por qué bajo algunas condiciones los catalizadores producían cantidades equiparables de formaldehído y metanol (ruta III) y en otras solo metanol (ruta IV).

Ruta V: Si la deshidrogenación se produce en un carbón terminal, se genera el 2,3-hidroxiopropanal. Este compuesto puede ser descarboxilado para generar etilenglicol (conectando con la ruta IV) o por la reacción de dismutación en presencia de agua se puede

generar el ácido 2,3-hidroxipropanóico, que es rápidamente deshidratado e hidrogenado para generar el ácido láctico.

4.6 Caracterización después de reacción

Dos mecanismos de desactivación presentes en los catalizadores ensayados en la reacción de RFA de glicerina fueron investigados, deposición de coque y lixiviación de cobalto en la solución residual; aplicando técnicas concretas de caracterización a los materiales usados. Sortometría, TGA, DRX y absorción atómica, fueron empleados para tal fin. Después de la reacción de RFA y antes de las caracterizaciones, los catalizadores fueron recuperados por filtración de la solución residual, se lavaron dos veces intercaladamente con agua desionizada y acetona y se secaron a 120 °C por 72 horas.

4.6.1 Caracterización después de reacción etapa II

Por sortometría (ver sección 3.3.1.), se determinó la pérdida de área superficial de los catalizadores evaluados en la etapa II. Los valores de pérdida de área superficial (ver tabla 4.12.) pueden ser directamente relacionados con la producción de metano en el efluente gaseoso, siendo la mayor pérdida para el óxido trimetálico, seguido por el bimetálico y cerrando con el monometálico. Mientras que la concentración de metano en el efluente gaseoso sigue el mismo orden de mayor a menor en estos materiales.

La pérdida de área superficial podría estar relacionada con el taponamiento de los poros por residuos carbonosos o sustancias derivadas en fuerte interacción con la superficie catalítica, lo cual genera una menor medida en el gas adsorbido (N₂) durante la sortometría generando un menor valor de área superficial.

Tabla 4.12. Determinación de la pérdida de área superficial en los catalizadores empleados en la etapa II

Catalizador	Ce-Zr-Pt	Ce-Zr-Co-Pt	Ce-Zr-Co-Pt-Rh
Área BET	47	57	41
Porcentaje de pérdida de área	6,2	14,7	35,5

Para descartar que la pérdida de área superficial se deba a pérdida de la estructura cristalina en las condiciones óxido-reductoras del RFA de glicerina, se realizó a los óxidos recuperados DRX (ver sección 3.3.2). La figura 4.12. registra los patrones de difracción de los tres óxidos probados en la etapa II.

Es posible observar que para todos los materiales, se mantiene la estructura fluorita vista en los catalizadores antes de la reacción catalítica. Esto da cuenta de que los óxidos metálicos sintetizados en esta investigación tienen una gran resistencia a las condiciones del RFA, contrario a lo visto en otros soportes [40-41, 104].

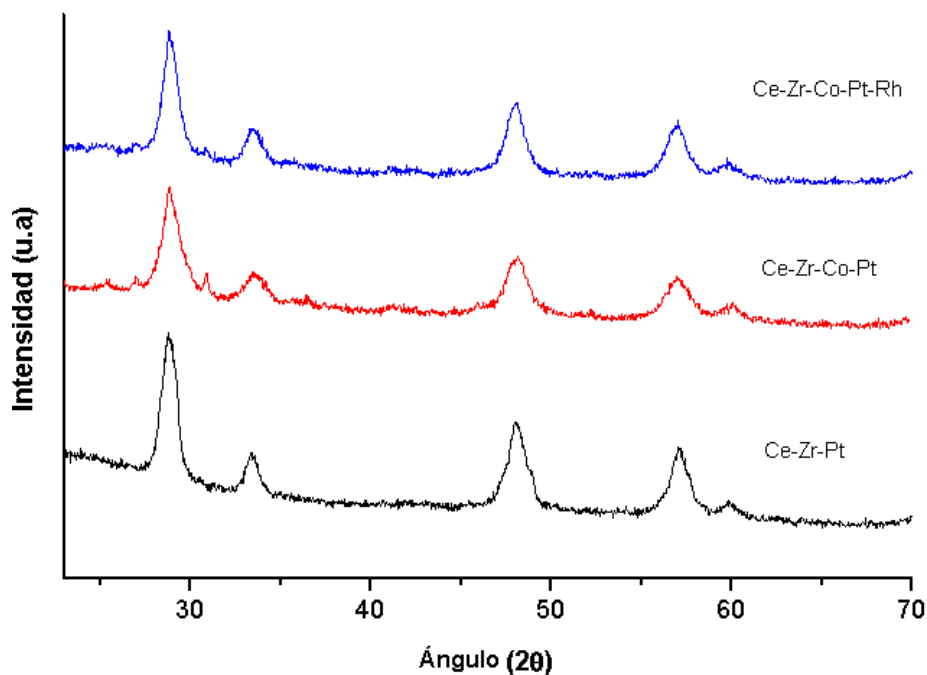


Figura 4.12. DRX de los catalizadores empleados en la etapa II de las pruebas catalíticas

Los picos característicos de la fase espinela del cobalto se redujeron hasta ser casi imperceptibles para el catalizador bimetalico y trimetalico. En cambio para estos últimos materiales se presenta la aparición de tres pequeños picos nuevos, el primer pico está relacionado con la formación de coque en la estructura catalítica, apareciendo también en el material Ce-Zr-Pt, lo anterior confirma la suposición de formación de carbón en el catalizador y la consecuente pérdida de área superficial. El segundo y tercer pico están relacionados con la formación de Pt^0 y Co^0 en la superficie catalítica, lo que explica la actividad mostrada por estos materiales en la reacción de RFA.

Siendo identificada por XRD la presencia de carbón en los catalizadores probados en la etapa II, se aplicó análisis de TGA (ver sección 3.2) para determinar su cantidad y el nivel de interacción con la superficie catalítica. La figuras 4.13 a), b) y c) registran los termogramas de estos óxidos, los cuales fueron realizados en atmósfera de N_2 y atmósfera de aire, con el fin de diferenciar entre coque y otras sustancias adsorbidas en el catalizador.

En todos los termogramas no se tuvo en cuenta la aparición de los picos a temperaturas por debajo de los 100 °C, ya que estos obedecen a la adsorción de agua ambiental por parte de los materiales. La forma de dichos picos no presenta una variación apreciable con el uso de una atmósfera u otra. Tampoco se tuvo en cuenta el pico final de pérdida de peso (temperaturas por encima de los 750 °C) presente en todos los termogramas realizados en atmósfera de N₂, ya que este está asociado con la pirolisis de todo el material carbonoso adsorbido en la superficie catalítica.

Para el catalizador Ce-Zr-Co-Pt se presentan tres picos de pérdida de peso a 249°C, 329 °C y 433 °C en el análisis desarrollado en atmósfera de aire. Los dos primeros picos también aparecen en el termograma de N₂, pero con una menor intensidad lo que indica que se trata de una mezcla de carbón y material orgánico en débil (249 °C) y fuerte (329 °C) interacción con la superficie catalítica. El pico final a 433 °C no presenta una contraparte en ambiente de N₂ por lo tanto se presume que es coque solamente.

Para los catalizadores Ce-Zr-Co-Pt y Ce-Zr-Co-Pt-Rh se presentan en aire solamente dos picos uno de baja temperatura (241 °C y 284 °C) y otro de alta (353 °C y 425 °C). El primer pico no se encuentra asociado con pérdida de peso en la curva realizada con N₂, por lo que se presume que solo es carbón superficial en débil interacción con el catalizador.

El segundo pico si es evidente en ambas curvas (N₂ y aire) con diferentes intensidades, por lo que podría avalarse como una mezcla de carbón y material orgánico en fuerte interacción con la superficie catalítica.

Es necesario tener en cuenta además, que las pérdidas globales de peso de mayor a menor, tienen el mismo patrón que la pérdida de área y la formación de metano, siendo los anteriores indicativos directos de la formación de carbón en los catalizadores. Es posible entonces una vez más relacionar la formación preferencial de depósitos de carbono a la presencia de los metales Co y Rh (en mucha mayor medida que el Pt), los cuales podrían estar promoviendo la formación de carbón por las siguientes reacciones:



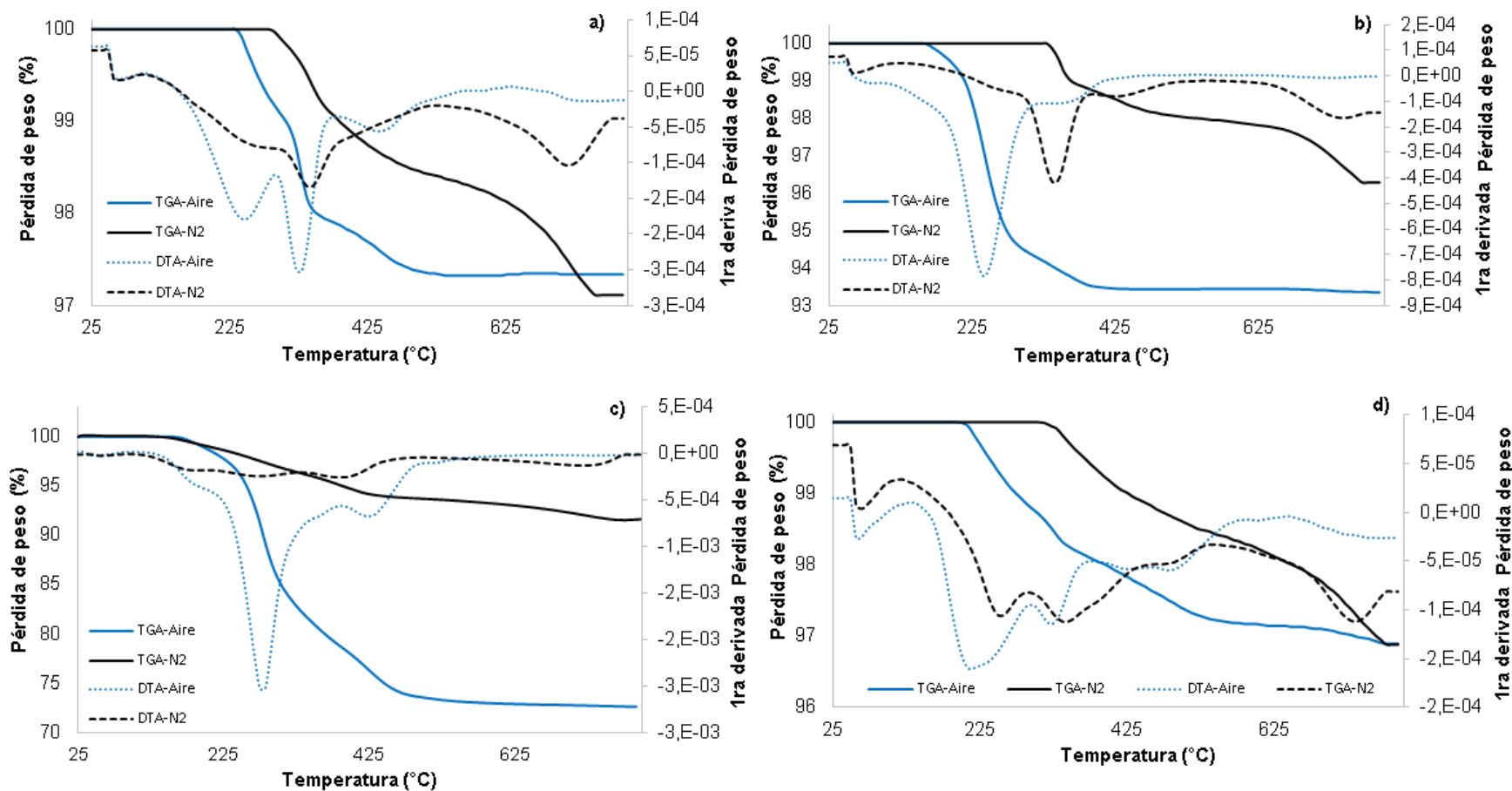
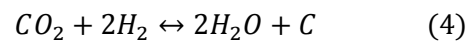
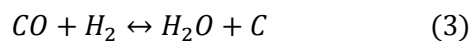


Figura 4.13. TGA y DTG (aire y N₂) para los catalizadores usados. Etapa II a) Ce-Zr-Pt, b) Ce-Zr-Co-Pt, c) Ce-Zr-Co-Pt-Rh ; Etapa III d) Ce-Zr-Co-Pt (225 °C y 4% de glicerina).



4.6.2. Caracterización después de reacción catalizador Ce-Zr-Co-Pt

Análisis XRD fue aplicado también al catalizador con mejor desempeño durante las pruebas catalíticas, para determinar el efecto de las condiciones de proceso en la estabilidad de este material.

Tabla 4.13. Determinación del tamaño de cristalito para los catalizadores empleados en la etapa II y el catalizador Ce-Zr-Co-Pt en las diferentes condiciones de prueba

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	Ángulo referencia fase fluorita	Ángulo referencia fase Co_3O_4
Ce-Zr-Pt (250°C y 10%)	15,1	28,81	-----
Ce-Zr-Co-Pt (250°C y 10%)	12,1	28,84	36,90
Ce-Zr-Co-Pt-Rh (250°C y 10%)	15,4	28,83	36,87
Ce-Zr-Co-Pt (200 °C y 10%)	6,7	28,93	36,92
Ce-Zr-Co-Pt (225 °C y 10%)	8,8	28,81	36,84
Ce-Zr-Co-Pt (225 y 4%)	7,2	28,77	36,90

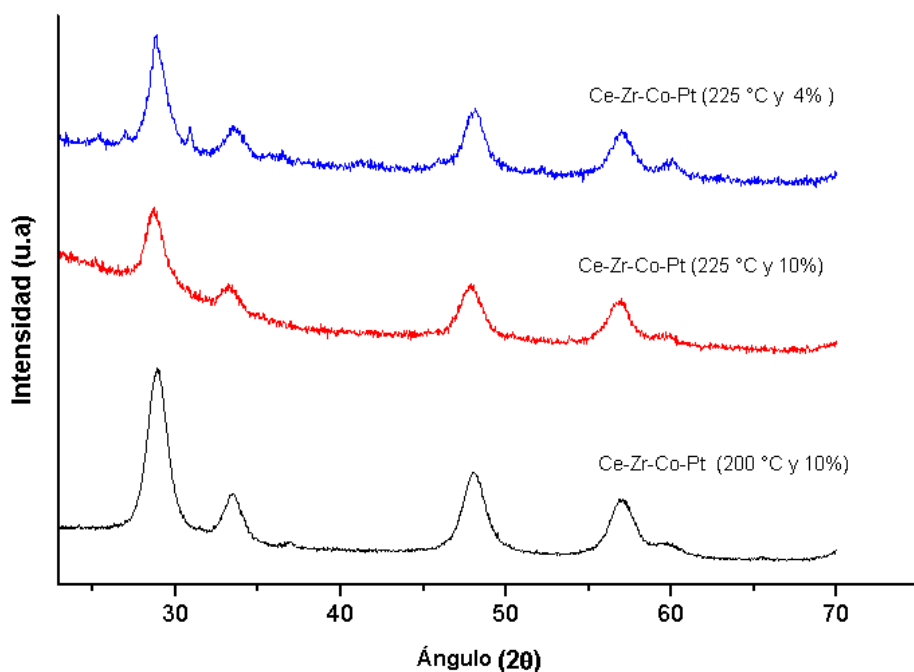


Figura 4.14. DRX del catalizador Ce-Zr-Co-Pt usado.

En la tabla 4.13. se consignan los valores del tamaño de cristal del catalizador Ce-Zr-Co-Pt calculado con la ecuación de *Debye-Scherrer*, usando el pico ubicado en el ángulo de referencia de la fase fluorita consignado en dicha tabla. También se registra el cálculo para los materiales empleados en la etapa II. En la figura 4.14. se pueden observar los difractogramas del catalizador usado Ce-Zr-Co-Pt.

En general se presenta un aumento en el tamaño del cristal del catalizador Ce-Zr-Co-Pt con respecto al catalizador fresco, que es directamente proporcional a la temperatura reacción empleada, siendo este aumento más aguzado para la temperatura de operación de 250°C y menor para 200 °C. El crecimiento del cristal también es influenciado por el porcentaje de glicerina alimentada, siendo menor con la disminución del porcentaje de alimentación de glicerina en comparación con el parámetro de la temperatura. La estructura fluorita en el material Ce-Zr-Co-Pt se conservó para todas las condiciones de operación empleadas, sin embargo se presentan algunas diferencias de intensidad en los picos menores a 24,2 °, 32,4°, 36,8° y 44,2°.

El catalizador evaluado a 200 °C y 10% de glicerina es el que muestra con mayor intensidad el pico de difracción perteneciente a la fase espinela del cobalto (Co_3O_4), también es evidente el pico perteneciente al Pt^0 , no son diferenciables los picos del Co^0 ni de la formación de carbono a estas condiciones. Lo anterior podría estar directamente relacionado con el perfil de reducción del material, debido a que para esta temperatura de operación, no se alcanza por completo a cobijar el segundo pico de reducción en el óxido bimetalico relacionado con la reducción de las especies Co oxidadas.

El catalizador evaluado a 225 °C y 10 % de glicerina presenta débilmente los cuatro picos menores, siendo evidente la reducción de la fase Co_3O_4 , con respecto al catalizador fresco. Finalmente el material evaluado a 225 °C y 4%, se caracteriza por tener más definidos los picos característicos de Pt^0 , Co^0 y formación de carbón, mientras que es indiscutible también una reducción en la intensidad de la fase espínela. A este último material también se le realizó análisis de *TGA* en atmósfera de aire y N_2 (ver figura 4.13. d), mostrando tres picos asociados en los dos ambientes (209 °C, 329 °C y 489 °C), lo cual indica carbón y materia orgánica depositada en la superficie catalítica en diferente interacción con el material.

Tabla 4.14. Determinación de cobalto lixiviado en la solución remanente de RFA

Catalizador	Temperatura (°C)	Glicerol alimentado (%)	ppm Co
Ce-Zr-Co-Pt	200	10	0
Ce-Zr-Co-Pt	225	10	1,97
Ce-Zr-Co-Pt	225	4,2	6,31
Ce-Zr-Co-Pt	250	10	6,13

Como se expresó en el capítulo 1, se reporta lixiviación de la fase activa del catalizador cuando es sometido a las condiciones óxido-reductoras del RFA [38]. El nivel de este fenómeno depende en gran medida del método de preparación del material y la severidad de dichas condiciones de operación. Es por lo anterior y teniendo en cuenta la disminución del pico de difracción representativo de la fase espinela que se evaluó, el nivel de lixiviación del cobalto en la solución remanente del RFA, para el catalizador Ce-Zr-Co-Pt.

Al finalizar cada ensayo de RFA se tomaron muestras líquidas de la soluciones remanentes. Esta determinación se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica, usando un espectrómetro de absorción atómica *Hitachi z-8000* equipado con un atomizador con quemador de aire/acetileno. Los resultados del seguimiento por este análisis se encuentran consignados en la tabla 4.14.

La temperatura de operación al igual que el valor de la concentración de glicerina alimentada, afecta directamente la lixiviación del cobalto durante la reacción de RFA en el catalizador Ce-Zr-Co-Pt. Esta relación es inversa para los dos factores, ya que, mientras el aumento en la temperatura incrementa el cobalto lixiviado, el aumento en el porcentaje de glicerol alimentado lo disminuye. A la luz de estas evidencia es necesario añadir este factor a la cuenta a la hora de optimizar las condiciones de proceso en el RFA de glicerina

4.7 Comentarios sobre las pruebas catalíticas

En general las pruebas catalíticas demostraron que la fase fluorita es apropiada como soporte para llevar acabo la reacción de reformado en fase acuosa, pues no se halló CO en la mayoría de los efluentes gaseosos empleando los óxidos metálicos sintetizados. Se puede decir además que la estructura fluorita es lo suficientemente resistente a las condiciones óxido-reductoras del RFA, como lo revelan los análisis *DRX* tomados antes y después de los ensayos catalíticos.

La temperatura de reducción de los materiales da un indicio de su actividad catalítica en el

RFA, en general los materiales que tenían varios picos de reducción por debajo de la temperatura de operación mostraban actividad catalítica aceptable.

Finalmente, fueron identificados tres fenómenos de desactivación, el primero fue el crecimiento de los cristales vistos por *XRD*, que podrían estar asociados a la sinterización. El segundo, la formación de carbono superficial en diferente interacción con el catalizador y el tercero, la pérdida de fase activa por lixiviación a la solución reactiva. Es importante destacar que mediante la manipulación de las condiciones de reacción todos estos efectos se pueden reducir sin sacrificar en un gran porcentaje la productividad a H_2 .

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

El efecto como fase activa de Pt, Rh y Co como fase única bimetálica y trimetálica del óxido de Ce-Zr tipo fluorita, permite la transformación del glicerol en H₂ y CO por las reacciones del RFA. El mejor catalizador en cuanto a conversión, selectividad a H₂ y productividad a H₂, fue el Ce-Zr-Co-Pt.

Las condiciones de reacción empleadas en el RFA de glicerina en este trabajo fueron elegidas con base en un análisis termodinámico y a la revisión de la literatura. Para el mejor catalizador, la temperatura de operación aumentó la conversión de glicerina y la productividad H₂, mientras que la selectividad a H₂ se mantuvo por encima de los 92% en todo el rango de temperatura evaluado (200 °C a 250 °C). La selectividad a metano mostró un mínimo en 225 °C. En general el resto de los catalizadores mostraron comportamientos similares frente a este parámetro. La disminución en la concentración de glicerina alimentada mejoró la conversión de glicerina y la productividad y selectividad a H₂, no obstante la selectividad a metano aumentó. La presión por ser la autógena alcanzada por el sistema, está subordinada a los dos primeros parámetros (temperatura y concentración de glicerol alimentado) por lo tanto su efecto en la conversión, selectividad y productividad está derivada del efecto de los dos primeros.

Los óxidos metálicos con fase activa Co, Rh (mono o bi), favorecen la generación de CH₄ y CO, en el efluente gaseo, así como productos líquidos de deshidratación-hidrogenación (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, propionaldehído entre otros). Los óxidos metálicos con fase activa Pt (mono) o Pt-Co (bi) son más selectivos a H₂ en la fase gas y promueven la formación de productos líquidos por descarboxilación (metanol, formaldehído, ácido acético, entre otros). El catalizador trimetálico mostró efectos sinérgicos de la unión de Pt y Rh.

La presencia de la fase metálica es necesaria en el RFA de glicerina. La incompleta reducción de los metales en el catalizador trimetálico, explica su desempeño inferior (con respecto a Pt y Co-Pt) y su relativa alta selectividad a metano en esta reacción.

Los óxidos en estructura fluorita ensayados en esta investigación, son estructuras resistentes a las condiciones óxido-reductoras del RFA y poseen una alta movilidad de oxígeno, conferida por sus vacancias estructurales, lo cual favorece la reacción de WGS. Los metales nobles Rh y Pt mostraron mayor actividad catalítica frente al RFA, con respecto al metal de transición Co, esto está relacionado con las propiedades de reducibilidad de estos materiales, que les permite formar una fase activa metálica a más bajas temperaturas que el Co. Finalmente el Co por encontrarse en mayor porcentaje másico de formulación que cualquiera de los otras dos fase activas, tiende a ser rechazado en alguna proporción de la estructura fluorita, formando la fase espinela, la que al estar en menor interacción con la fase fluorita, es susceptible de sufrir reducción en la condiciones del RFA y posterior lixiviación a la solución residual.

5.2 Recomendaciones

La caracterización de los materiales puede complementarse, con la medición del estado de oxidación de los metales en la estructura fluorita por la técnica de XPS, esto generaría un aproximado más realista de la cantidad de cobalto inserto/rechazado en la fase fluorita, que el obtenido por el método de Rietveld. A su vez, la medición de la acidez por adsorción de una molécula sonda también aportaría al conocimiento del material, generando información de cómo la inclusión de fases metálicas afecta este parámetro, para poder ser relacionado con la preferencia hacia las reacciones de deshidratación, hidrogenación y/o descarboxilación.

La activación de los catalizadores antes de la reacción en atmósfera de H₂ a más altas temperaturas que la de la reacción de RFA, podría ser una buena metodología para mejorar la actividad de los catalizadores y podría brindar información adicional del funcionamiento de estos materiales. Así mismo, el ensayo de los materiales en la reacción de WGS aportaría información adicional sobre la capacidad que tienen estos materiales de oxidar el CO y si esta capacidad es afectada por la inclusión de las fases bimetálicas o la fase trimetálica.

Referencias

1. International Energy Agency, Redrawing the energy-climate map, Tech. rep., OECD/IEA, Paris (2013).
2. Astudillo, A., Narváez, P. C., Rincón, S. M., & Garcia, J. A. (2008). Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste. Boletines técnicos (24), 60.
3. Ojeda, Y., Sánchez, J.M., León, A., Medina, J., (2007). Tecnologías de Producción de Biodiésel. Informe de Vigilancia Tecnológica. Bogotá: Colciencias.
4. He, B. B. (2010). Thermal Processing of Low-Grade Glycerol to Alcohols for Biodiésel Fuel Production, Phase II. Tech. Rep.
5. Ott, L., Bicker, M., & Vogel, H. (2006). Catalytic dehydration of glycerol in sub-and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. Green chemistry, 8(2), 214-220.
6. Manfro, R. L., Da Costa, A. F., Ribeiro, N. F., & Souza, M. M. (2011). Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. Fuel Processing Technology, 92(3), 330-335.
7. Penner, S. (2006). Steps toward the hydrogen economy. Energy, 31(1), 33-43.
8. Albertazzi, S., Basile, F., Brandin, J., Einvall, J., Hulteberg, C., Fornasari, G., y otros. (2005). The technical feasibility of biomass gasification for hydrogen production. Catalysis Today, 106 (1), 297-300.
9. Das, D., & Veziroğlu, T. N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. International Journal of Hydrogen Energy, 26 (1), 13-28.
10. Gutiérrez, L. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 99(1), 49-67.
11. I.E.A., (2012). World energy outlook, Tech. rep., OECD/IEA, Paris (2012).
12. <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>.
13. Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Copper Induced Formation of PCDD/Fs ; Heeb N. et al ; Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 5789-5794.
14. Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Conversion of PAHs versus Formation of Nitro-PAHs ; Heeb N. et al ; Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 3773–3779.
15. http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_KeyFindings_SPANISH.pdf

16. Soares, A. V.-H., Perez, G., & Passos, F. B. (2016). Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 77-87.
17. http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiésel.htm
18. [http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Alcohol_Carburante_\(Etanol\).htm](http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Alcohol_Carburante_(Etanol).htm)
19. Ciriminna, R., Pina, C. D., Rossi, M., & Pagliaro, M. (2014). Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(10), 1432-1439.
20. Bayındır, H., Işık, M. Z., Argunhan, Z., Yücel, H. L., & Aydın, H. (2017). Combustion, performance and emissions of a diesel power generator fueled with biodiesel-kerosene and biodiesel-kerosene-diesel blends. *Energy*, 123, 241-251.
21. McNutt, J., Yang, J., & others. (2017). Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 63-76.
22. Ardi, M., Aroua, M., & Hashim, N. A. (2015). Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164-1173.
23. San Kong, P., Aroua, M. K., & Daud, W. M. (2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 533-555.
24. Quispe, C. A., Coronado, C. J., & Carvalho Jr, J. A. (2013). Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475-493.
25. Zheng, Y., Chen, X., & Shen, Y. (2008). Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews*.
26. Marx, S. (2016). Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. *Fuel Processing Technology*, 151, 139-147.
27. Len, C., & Luque, R. (2014). Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. *Sustainable Chemical Processes*, 2(1), 1.
28. Freitas, A. C., & Guirardello, R. (2014). Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 17969-17984.
29. Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., & Andrews, J. (2008). Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource technology*, 99(13), 5851-5858.
30. Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., da Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., & Ferracin, R. J. (2016). Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 259-266.

31. Araque, M., Vargas, J. C., Zimmermann, Y., & Roger, A.-C. (2011). Study of a CeZrCoRh mixed oxide for hydrogen production by ethanol steam reforming. *international journal of hydrogen energy*, 36(2), 1491-1502.
32. Vargas, J. C., Ivanova, S., Thomas, S., Roger, A.-C., & Pitchon, V. (2012). Influence of Gold on Ce-Zr-Co Fluorite-Type Mixed Oxide Catalysts for Ethanol Steam Reforming. *Catalysts*, 2(1), 121-138.
33. Araque, M., Vargas, J., Centeno, M., Roger, A., & others. (2012). Effect of the active metals on the selective H₂ production in glycerol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 556-566.
34. Castaño, M. G., Reina, T. R., Ivanova, S., Centeno, M., & Odriozola, J. (2014). Pt vs. Au in water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 314, 1-9.
35. Levalley, T. L., Richard, A. R., & Fan, M. (2014). The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies--a review. *international journal of hydrogen energy*, 39(30), 16983-17000.
36. Miao, D., Cavusoglu, G., Lichtenberg, H., Yu, J., Xu, H., Grunwaldt, J.-D., & Goldbach, A. (2017). Water-gas shift reaction over platinum/strontium apatite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 587-596.
37. García-Díez, E., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J., & Ruíz, J. A. C. (2016). Optimization of hydrogen production with CO₂ capture by autothermal chemical-looping reforming using different bioethanol purities. *Applied Energy*, 169, 491-498.
38. Kale, G. R., & Kulkarni, B. D. (2010). Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. *Fuel Processing Technology*, 91 (5), 520-530.
39. Davda, R., Shabaker, J., Huber, G., Cortright, R., & Dumesic, J. (2005). A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (1), 171-186.
40. Luo, N., Fu, X., Cao, F., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2008). Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst--Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*, 87 (17), 3483-3489.
41. Luo, N., Ouyang, K., Cao, F., & Xiao, T. (2010). Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34 (4), 489-495.
42. Demirel-Gülen, S., Lucas, M., & Claus, P. (2005). Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catalysis Today*, 102, 166-172.

43. Iriondo, A., Barrio, V., Cambra, J., Arias, P., Guemez, M., Sanchez-Sanchez, M., y otros. (2010). Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. *International Journal of Hydrogen Energy* , 35 (20), 11622-11633.
44. King, D. L., Zhang, L., Xia, G., Karim, A. M., Heldebrant, D. J., Wang, X., y otros. (2010). Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt--Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* , 99 (1), 206-213.
45. Menezes, A. O., Rodrigues, M. T., Zimmaro, A., Borges, L. E., & Fraga, M. A. (2011). Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides. *Renewable Energy* , 36 (2), 595-599.
46. El Doukkali, M., Iriondo, A., Arias, P., Requies, J., Gandarías, I., Jalowiecki-Duhamel, L., & Dumeignil, F. (2012). A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based gamma-alumina catalysts for bioglycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 516-529.
47. Iriondo, A., Cambra, J., Barrio, V., Guemez, M., Arias, P., Sanchez-Sanchez, M., . . . Fierro, J. (2011). Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1), 83-93.
48. Ciftci, A., Ligthart, D. M., & Hensen, E. J. (2015). Influence of Pt particle size and Re addition by catalytic reduction on aqueous phase reforming of glycerol for carbon-supported Pt (Re) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 126-135.
49. Ciftci, A., Ligthart, D. M., Sen, A. O., van Hoof, A. J., Friedrich, H., & Hensen, E. J. (2014). Pt-Re synergy in aqueous-phase reforming of glycerol and the water--gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 311, 88-101.
50. Ciftci, A., Peng, B., Jentys, A., Lercher, J. A., & Hensen, E. J. (2012). Support effects in the aqueous phase reforming of glycerol over supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 431, 113-119.
51. El Doukkali, M., Iriondo, A., Cambra, J., Gandarias, I., Jalowiecki-Duhamel, L., Dumeignil, F., & Arias, P. (2014). Deactivation study of the Pt and/or Ni-based gamma-Al₂O₃ catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for H₂ production. *Applied Catalysis A: General*, 472, 80-91.
52. Vargas, J. C., Libs, S., Roger, A.-C., & Kiennemann, A. (2005). Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol. *Catalysis Today*, 107, 417-425.
53. Araque, M., Vargas, J., Roger, A., & others. (2011). Hydrogen production by glycerol steam reforming over CeZrCo fluorite type oxides. *Catalysis today*, 176(1), 352-356.

54. Romero-Sarria, F., Vargas, J. C., Roger, A.-C., & Kiennemann, A. (2008). Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Study of mixed oxide catalysts $Ce_2Zr_{1.5}Me_{0.5}O_8$: Comparison of Ni/Co and effect of Rh. *Catalysis Today*, 133, 149-153.
55. Virginie, M., Araque, M., Roger, A.-C., Vargas, J. C., & Kiennemann, A. (2008). Comparative study of H_2 production by ethanol steam reforming on $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8-\delta}$ and $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8-\delta}$: evidence of the Rh role on the deactivation process. *Catalysis Today*, 138(1), 21-27.
56. Araque, M., Vargas, J., Roger, A., & others. (2013). Effect of Ce/Zr ratio in CeZr-CoRh catalysts on the hydrogen production by glycerol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 499-510.
57. Manfro, R. L., Da Costa, A. F., Ribeiro, N. F., & Souza, M. M. (2011). Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO_2 . *Fuel Processing Technology*, 92(3), 330-335.
58. Roy, B., & Leclerc, C. (2015). Study of preparation method and oxidization/reduction effect on the performance of nickel-cerium oxide catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol. *Journal of Power Sources*, 299, 114-124.
59. Araque Marin, M. C., (2011). *Valorización del glicerol por el reformado con vapor para la producción de hidrógeno*. Ph.D. dissertation, Universidad Nacional de Colombia.
60. Guo, Y., Azmat, M. U., Liu, X., Wang, Y., & Lu, G. (2012). Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR. *Applied energy*, 92, 218-223.
61. Guo, Y., Liu, X., Azmat, M. U., Xu, W., Ren, J., Wang, Y., & Lu, G. (2012). Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 227-234.
62. Ocampo, F., Louis, B., Kiwi-Minsker, L., & Roger, A.-C. (2011). Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A: General*, 392(1), 36-44.
63. Araque, M., Centeno, M., Roger, A., & others. (2015). Role of ruthenium on the catalytic properties of CeZr and CeZrCo mixed oxides for glycerol steam reforming reaction toward H_2 production. *Catalysis Today*, 242, 80-90.
64. Wawrzetz, A., Peng, B., Hrabar, A., Jentys, A., Lemonidou, A., & Lercher, J. (2010). Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, 269(2), 411-420.
65. El Doukkali, M., Iriondo, A., Cambra, J., Jalowiecki-Duhamel, L., Mamede, A., Dumeignil, F., & Arias, P. (2013). Pt monometallic and bimetallic catalysts prepared by acid sol-gel method for liquid phase reforming of bioglycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368, 125-136.

66. He, C., Zheng, J., Wang, K., Lin, H., Wang, J.-Y., & Yang, Y. (2015). Sorption enhanced aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Ni supported on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 401-411.
67. Dietrich, P. J., Sollberger, F. G., Akatay, M. C., Stach, E. A., Delgass, W. N., Miller, J. T., & Ribeiro, F. H. (2014). Structural and catalytic differences in the effect of Co and Mo as promoters for Pt-based aqueous phase reforming catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156, 236-248.
68. Kunkes, E. L., Simonetti, D. A., Dumesic, J. A., Pyrz, W. D., Murillo, L. E., Chen, J. G., & Buttrey, D. J. (2008). The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum--rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, 260(1), 164-177.
69. Kaya, B., Irmak, S., Hasanouglu, A., & Erbatur, O. (2015). Developing Pt based bimetallic and trimetallic carbon supported catalysts for aqueous-phase reforming of biomass-derived compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(10), 3849-3858.
70. Zhang, C., Lai, Q., & Holles, J. H. (2016). Ir@ Pt bimetallic overlayer catalysts for aqueous phase glycerol hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 526, 113-125.
71. Cobo, M., Pieruccini, D., Abello, R., Ariza, L., Córdoba, L. F., & Conesa, J. A. (2013). Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5580-5593.
72. Subramanian, N. D., Callison, J., Catlow, C. R., Wells, P. P., & Dimitratos, N. (2016). Optimised hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on Pt/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(41), 18441-18450.
73. Araque Marin, M. C., & others. (s.f.). *Valorización del glicerol por el reformado con vapor para la producción de hidrógeno*. Ph.D. dissertation, Universidad Nacional de Colombia.
74. Aguirre Garcés, D. P., & others. (s.f.). *Estudio de la influencia del método de síntesis en las propiedades catalíticas del oro soportado en la activación del glicerol/Influence of the preparation method in catalytic properties of soported gold in glicerol activation*. Ph.D. dissertation, Universidad Nacional de Colombia.
75. Vargas, J. C., Roger, A.-C., & Kiennemann, A. (s.f.). REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO: ESTUDIO DE CATALIZADORES OXIDOS MIXTOS Ce₇Zr_wCo_{0,9}O₈.
76. Suárez Palacios, O. Y., & others. (s.f.). *Producción y modelamiento de gliceril-ésteres como plastificantes para PVC/Production et modelisation de glycerol-esters*

comme plastifiants pour le PVC. Ph.D. dissertation, Universidad Nacional de Colombia.

77. Santis Padilla, Luis A. Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta a escala de laboratorio para el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina. Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad del Atlántico, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Química, 2014.
78. Bernstein, G. S., Carlson, E. C., Felder, R. M., & Bokeny, R. E. (1992). A simulation-based decision support system for a specialty chemicals production plant. *Proceedings of the 24th conference on Winter simulation*, (págs. 1262-1270).
79. Bastan, F., Kazemeini, M., & Larimi, A. S. (2017). Aqueous-phase reforming of glycerol for production of alkanes over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ nano-catalyst: Effects of the support's composition. *Renewable Energy*, 108, 417-424.
80. Adhikari, S., Fernando, S. D., & Haryanto, A. (2009). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, 50(10), 2600-2604.
81. Bagheri, S., Julkapli, N. M., & Yehye, W. A. (2015). Catalytic conversion of biodiésel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 113-127.
82. Ambroise, E., Courson, C., Roger, A. C., Kiennemann, A., Blanchard, G., Rousseau, S., ... & Villain, F. (2010). Exhaust gas recirculation for on-board hydrogen production by isooctane reforming: Comparison of performances of metal/ceria-zirconia based catalysts prepared through pseudo sol-gel or impregnation methods. *Catalysis Today*, 154(1), 133-141.
83. Araque Marin, M. C. *Valorización del glicerol por el reformado con vapor para la producción de hidrógeno* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
84. Basaran, D., Genest, A., & Rosch, N. (2012). Comment on "Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol"[J. Catal. 269 (2010) 411--420]. *Journal of catalysis*, 287, 210-213.
85. Lin, Y.-C. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *international journal of hydrogen energy*, 38(6), 2678-2700.
86. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (2) (1938) 309–319.
87. M. Thommes, K Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 2015; aop.
88. Castaño, M. G., Reina, T. R., Ivanova, S., Centeno, M., & Odriozola, J. A. (2014). Pt vs. Au in water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 314, 1-9.

89. Copeland, J. R., Foo, G. S., Harrison, L. A., & Sievers, C. (2013). In situ ATR-IR study on aqueous phase reforming reactions of glycerol over a Pt/gamma-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis today*, 205, 49-59.
90. D'Angelo, M. N., Ordonsky, V., van der Schaaf, J., Schouten, J., & Nijhuis, T. (2014). Continuous hydrogen stripping during aqueous phase reforming of sorbitol in a washcoated microchannel reactor with a Pt--Ru bimetallic catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 18069-18076.
91. Duarte, H., Sad, M., & Apestegua, C. (2017). Bio-hydrogen production by APR of C₂-C₆ polyols on Pt/Al₂O₃: Dependence of H₂ productivity on metal content. *Catalysis Today*.
92. Gandarias, I., Arias, P., Requies, J., El Doukkali, M., & Guemez, M. (2011). Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source. *Journal of Catalysis*, 282(1), 237-247.
93. Garcia, R., Besson, M., & Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General*, 127(1), 165-176.
94. Henao, C. A., Simonetti, D., Dumesic, J. A., & Maravelias, C. T. (2009). Conversion of glycerol to liquid fuels. *Computer Aided Chemical Engineering*, 27, 1719-1724.
95. Iliuta, I., Iliuta, M. C., Fongarland, P., & Larachi, F. (2012). Integrated aqueous-phase glycerol reforming to dimethyl ether synthesis—A novel allothermal dual bed membrane reactor concept. *Chemical engineering journal*, 187, 311-327.
96. Jiye, H., Xiaoyu, L., Bin, W., Yan, P., Minghua, Q., & Kangnian, F. (2012). Reforming and hydrogenolysis of glycerol over Ni/ZnO catalysts prepared by different methods. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(7), 1266-1275.
97. Jiye, H., Xiaoyu, L., Yiqiu, F., Songhai, X., Yan, P., Minghua, Q., . . . Baoning, Z. (2013). Physically mixed ZnO and skeletal NiMo for one-pot reforming-hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(5), 1020-1026.
98. King, D. L., Zhang, L., Xia, G., Karim, A. M., Heldebrant, D. J., Wang, X., . . . Wang, Y. (2010). Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt--Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1), 206-213.
99. Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I., & Sasaki, Y. (2008). Production of 1, 3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communications*, 9(6), 1360-1363.
100. Rodriguez Varela, Luis I. Evaluación de la Reacción de Glicerol con Metanol sobre Catalizadores sólidos Ácidos. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, Universidad Nacional, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Química y Ambiental, 2017 (en ejecución).

101. Larimi, A. S., Kazemeini, M., & Khorasheh, F. (2016). Highly selective doped Pt MgO nano-sheets for renewable hydrogen production from APR of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17390-17398.
102. Lehnert, K., & Claus, P. (2008). Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*, 9(15), 2543-2546.
103. Li, D., Li, X., & Gong, J. (2016). Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 116(19), 11529-11653.
104. Barbelli, M. L., Pompeo, F., Santori, G. F., & Nichio, N. N. (2013). Pt catalyst supported on alfa-Al₂O₃ modified with CeO₂ and ZrO₂ for aqueous-phase-reforming of glycerol. *Catalysis Today*, 213, 58-64.

Anexo A

Rutas de Valorización de la Glicerina

La ruta de oxidación del glicerol consiste en varias reacciones en fase acuosa que conducen a la formación de aldehídos, ácidos carboxílicos y cetonas, tanto de tres como de dos carbonos. Las reacciones pueden ocurrir en los grupos hidroxilos de los carbonos primarios y/o secundarios de la molécula. La mayoría de estos productos derivados, son sustancias de gran importancia en la industria cosmética y de química fina, con aplicaciones en la síntesis de compuestos farmacéuticos específicos, debido a la alta compatibilidad biológica de los mismos [1A].

La dihidroxiacetona, por ejemplo, es el componente principal de los productos bronceadores debido a su comportamiento frente a la luz UV. A su vez sustancias como ácido glicérico y glicólico también son aprovechados en la formulación de productos de cuidado personal. Otros ácidos como tartrónico e hidroxipirúvico, se utilizan en la síntesis de ácido mesoxálico, oxálico y demás ácidos carboxílicos, todos empleados en la industria farmacéutica. El ácido hidroxipirúvico también es usado como unidad estructural en la síntesis de D,L-serina, además de su consumo en la industria alimenticia como saborizante y promotor de la maduración de las frutas. Finalmente sobresale de forma especial el ácido mesoxálico, el cual ha demostrado actividad biológica frente al VIH. A pesar de su alto potencial comercial, el desarrollo del mercado para estos compuestos químicos se halla limitado, debido a los elevados costos financieros y ambientales que implican su producción mediante las tecnologías disponibles actualmente [2A]. La oxidación de glicerol preferiblemente se lleva a cabo por la vía de la catálisis heterogénea, utilizando principalmente catalizadores con fase activa de Pt, Pd y recientemente Au, usando condiciones de reacción moderada, presión atmosférica, temperaturas de 40-90°C y cargas de metal noble en los catalizadores menores de 1%. [3A-5A].

La eterificación de glicerol por otro lado se utiliza para la generación de glicerol terbutil éteres (GTE) secundarios y terciarios, los cuales son compuestos potencialmente menos contaminantes que el metil terbutil éter, como aditivo para incrementar el octanaje de

la gasolina sin plomo. La adición de GTE en biocombustibles facilita la disminución en el punto de turbidez del biodiésel, además de reducir en los gases de exhausto el contenido de material particulado, el hollín, los óxidos de carbono y los compuestos carbonílicos [6A], mientras que mejora la calidad de la ignición del combustible [7A]. Actualmente la resina amberlite es el catalizador más exitoso en este tipo de reacciones, alcanzando conversiones de glicerol de 100% y selectividades a mono, di y tri GTE mayores a 90%. Las condiciones de reacción no son tan severas, estando la temperatura de reacción entre 50-150 °C y presiones entre 1-10 atm; no obstante los GTB no se encuentran comercialmente disponibles gracias a la alta disponibilidad del metil-terbútil eter y facilidad en la manufactura de este último por precursores petroquímicos.

Por su parte, la deshidratación de glicerina a nivel industrial para la producción de acroleína se realiza a temperaturas en el rango de los 250-475°C y presiones de 250-450 bar en presencia y ausencia de catalizador y con tiempos de reacción muy cortos 32-165 s [8A]. La acroleína se utiliza como plantilla en la síntesis de muchos compuestos químicos, tales como microbicidas, slimicidas, tratamiento de fibras, metionina, fragancias y colorantes, pero principalmente en ácidos acrílicos y sus ésteres, que también se utilizan en la producción de acrilato y polímeros de acrilato. Diversas clases de catalizadores son utilizados en esta reacción entre los que se destacan las Zeolitas (B-Zeolita, HZSM-11, ZSM-5), los heteropoliácidos ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{MoW}_{12}\text{O}_{40}$), los óxidos metálicos (Nb_2O_5 , Al_2O_3 , WO_3) y los fosfatos (ZrHPO_4 , BPO_4). Los rendimientos son relativamente bajos si no se usa catalizador, siendo menores a 27 % [26], pero con la adición de un catalizador heteropoliácido se puede llegar a rendimientos tan altos como 98% [9A]. La mayor parte de la acroleína producida en el mundo se sintetiza a partir de propileno de origen petroquímico, usando una mezcla de óxidos de Bi y Mo como catalizador [10A]. Aunque la producción por esta ruta de valorización posee catalizadores mucho más activos que la tradicional petroquímica, la industrialización de la misma en la actualidad es nula [11A], ya que las impurezas propias del glicerol producen una rápida desactivación en dichos catalizadores, sin mencionar el alto riesgo de toxicidad adjunto al proceso de producción de la acroleína (como ya se había expresado texto arriba), al igual que las severas condiciones de reacción empleadas las cuales tiene riesgos de seguridad altos y finalmente el hecho de que el mercado actual de la acroleína no representa un consumo apreciable de la sobreproducción por concepto de biodiésel.

Siguiendo con las rutas de valorización, el glicerol puede convertirse a través de rutas bioquímicas en diversos productos de ilimitada importancia, entre ellos el hidrógeno, metano, el 1,2-propanodiol, el n-butanol, el 2,3-butanodiol, el ácido docosahexaenóico, el ácido eicosapentaenóico, el ácido cítrico, algunos lípidos y los poli-hidroxicanoatos; mediante la implementación de diferentes tipos de microorganismos (como por ejemplo, bacterias, hongos y microalgas) a través de varias vías bioquímicas, las más importantes, la fermentación y la digestión. Los procesos pueden llevarse a cabo en condiciones anaeróbicas, microaeróbicas o aeróbicas dependiendo del producto requerido [12 A]. La familias de los *Propionibacterium sp.*, *Citrobacter sp.*, *Clostridium sp.*, *Enterobacter sp.* Y *Klebsiella sp* son las cepas que mayor disposición tienen para el uso de la glicerina como fuente de carbono [13 A].

En la fermentación, el glicerol puede ser administrado para el crecimiento y alimentación de un medio, fermentándolo para producir preferencialmente alcoholes (etanol, 1,3 propanodiol y butanol) y/o hidrógeno. De estos últimos (omitiendo el hidrógeno, del cual se hablará más adelante), el Butanol hace parte de una nueva generación emergente de biocombustibles y cada vez más llama la atención debido a sus interesantes propiedades, tales como mayor densidad de energía y baja volatilidad en comparación con etanol [14A]. Debido a la naturaleza biológica de la fermentación se requieren temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en los procesos descritos anteriormente. La digestión por su parte implica la descomposición del glicerol crudo junto con biomasa (generalmente lodo o estiércol) por parte de una comunidad microbiana a temperatura ambiente, para producir metano e hidrógeno (biogás). El glicerol coalimentado es altamente beneficioso al proceso de digestión, ya que aumenta significativamente el biogás. Esto se debe a que el glicerol mejora la tasa de carga orgánica, es altamente biodegradable y reduce por dilución la cantidad de amoníaco generado, mejorando la relación de carbono a nitrógeno. [15A].

Aunque esta última ruta goza de una alta selectividad y como muy pocos procesos posee una relación negativa en la generación de CO₂, no obstante los medios de crecimiento requeridos para su implementación son a menudo muy específicos y costosos, y puede compensar los ahorros de costos de energía devengados debido a las temperaturas más bajas. Por otro lado en la digestión, la sobrecarga de glicerol puede causar desequilibrios metabólicos en las cepas, lo que puede conducir a ineficiencias y fracasos en el proceso. En general, son aceptables altas cargas de glicerol sólo si se controlan las dosificaciones. En conclusión, si se desea hacer de esta ruta una opción sería a nivel industrial, es

ineludible el desarrollo mediante ingeniería genética de nuevas cepas, eficientes, económicas, resistentes y más duraderas que las existentes en la actualidad.

La fabricación de dioxanos y dioxilanos es otra interesante ruta de valorización de la glicerina, debido a que estos son solventes apróticos potentes y son considerados ingredientes importantes en biopolímeros industriales ampliamente utilizados y ciertos intermediarios farmacéuticos [16 A] se obtienen por la reacción de glicerina con furfural. En el campo de la catálisis heterogénea se han utilizado catalizadores con sitios ácidos soportados en carbón, ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 . En el uso de 5% Ni- 1% Zr sobre carbón activo usando glicerina pura, por ejemplo, se pudo evidenciar que los ciclos de óxido reducción que sufren los metales ($Ni \rightarrow NiO \rightarrow Ni$ y $Zr-ZrO_2-Zr$) son los responsables de la gran actividad en estos catalizadores. Adicionalmente, se es factible alcanzar selectividades tan altas como 74% a compuesto como 1,3 glicero-dioxilano [16A]. Sin embargo pese a su valor comercial, los dioxanos y dioxilanos son compuestos ambiental y biológicamente peligrosos. En los pocos estudios que se han desarrollado con glicerina cruda, los resultados de selectividad descienden a cifras por debajo de 10% [17A], esto restringe su aplicación a glicerina purificada lo cual hace casi nulo su aporte a la solución de la sobreproducción de glicerina por concepto de biodiésel.

La ciclización por otra parte es una ruta de valorización de la glicerina que se viene consolidando en los últimos años debido a que sustituye el empleo de derivados petroquímicos como materia prima (propileno, etileno entre otros), por el uso de glicerina cruda [18A]. Dentro de los productos que se pueden obtener bajo esta ruta se destacan el glicidol, la epiclorhídrida (ECH), el carbonato de glicerol y los acetales cíclicos. La ECH por ejemplo, es un producto químico intermedio utilizado principalmente para la fabricación epoxiresina, elastómeros, resinas de poliamida-ECH, polioles y diversos derivados de glicidilo. Los elastómeros producidos de ECH exhiben excelente resistencia al oxígeno, al clima, los combustibles y los aceites [19A]. Para producir ECH sólo se necesita glicerina y HCl (gaseoso) en presencia de un catalizador ácido. Las condiciones de reacción son relativamente bajas, con $H_3PW_{12}O_{40}$ por ejemplo la temperatura se sitúa en 110 °C, la presión en 5 bar y el tiempo de reacción es de sólo 3 horas, alcanzando conversiones siempre de 100%. En 2012 el consumo mundial de epicloridina fue de 1520 kilotoneladas [20A], proyectándose según algunos estudios de mercado un incremento de 4,8% anual hasta 2017 [21A], es decir un consumo para este año de 1921,5 kilotoneladas lo cual representaría una salida apreciable de glicerina cruda, si esta fuese utilizada en la

producción de ECH. Aunque esta ruta de valorización es una opción viable para el consumo directo de glicerina cruda, aún tiene que superar al menos un par de dificultades relevantes para hacerle frente al incremento actual sostenido en la sobreoferta de glicerina exbiodiésel. Entre ellos figura por ejemplo el hecho de que sólo unas pocas compañías a nivel mundial poseen patentes para este proceso (*The Dow Chemical Company, Momentive Performance Materials Holdings LLC, Solvay Chemicals, Shandong Haili Chemical Industry Co., Ltd., NAMA Chemicals, Spolchemie A. S. y Formosa Plastics Group*) haciendo casi que imposible que pequeñas empresas productoras de biodiésel se puedan favorecer del proceso para el consumo de su glicerina cruda generada.

Otra ruta importante de valorización de glicerina es la oligomerización de la misma a poligliceroles y ésteres de poliglicerol, los cuales poseen alta funcionalidad hidroxilo, ganando recientemente gran importancia como tensoactivos, lubricantes, cosméticos y aditivos alimentarios. Normalmente se sintetizan mediante la polimerización de glicerol usando un catalizador básico. La oligomerización es un proceso ideal para ser utilizado en la glicerina cruda exbiodiésel sintetizado por catálisis básica (NaOH, KOH), debido a que los residuales del catalizador usado junto con el jabón generado generalmente se separan rápidamente manteniéndose en la fase glicérica, pudiéndose usar directamente para la producción de poliglicerol sin la adición de un nuevo catalizador [22A]. El uso de catalizadores heterogéneos en esta ruta no es descartado, sólidos como Na₂CO₃ o materiales del tipo mesoporosos MCM – 41 (zeolitas con intercambio alcalino o zeolita X intercambiada con cesio) han sido empleados; se alcanza mayor selectividad al diglicerol con estos últimos materiales. Por otra parte, algunos estudios han demostrado que el rendimiento de las espumas de poliuretano originadas de polioles a base de glicerol crudo era comparable al de algunos análogos basados en el petróleo [23A], sin embargo, aún se tiene que trabajar en la formulación de dichas espumas para mejorar su flexibilidad y otras propiedades. Estas deficiencias se subsanan actualmente mezclándolo con espumas a base de petróleo, lo que constituye todavía una dependencia de los combustibles fósiles, hecho que se contrapone directamente con los objetivos de la química verde y el concepto de biorefinería [24A, 25A].

La hidrogenólisis de glicerina por su parte es una ruta de valorización que en los últimos 10 años ha cobrado gran interés gracias al repunte industrial del biodiésel en el mundo. Los principales productos en este proceso son el etilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3 propanodiol, siendo estos dos últimos los de mayor valor agregado. En el caso del 1,3 propanodiol, por

ejemplo, sirve como monómero que se puede polimerizar con ácido tereftálico para producir fibras de poliéster. Actualmente estos compuestos se producen a partir de derivados petroquímicos, óxido de propileno como punto de partida para 1,2 propanodiol y óxido de etileno como precursor del 1,3 propanodiol (proceso *Shell*) [26A, 27A]. La ruta de síntesis usando glicerol como molécula plantilla para estos dos últimos ha sido estudiada ampliamente. El primer paso es la deshidratación del glicerol a 1-hidroxipropan-2-ona (acetol) o 3-hydroxypropanal y el segundo paso es la hidrogenación a 1,2 o 1,3-propanodiol respectivamente [28A,29A]. La ventaja de producir este tipo de sustancias mediante la hidrogenólisis de glicerina básicamente radica en la eliminación total o parcial del suministro de hidrógeno externo (a alta presión) en la segunda etapa de reacción, si se coalimenta un compuesto cuyo reformado *insitu* ofrezca el hidrógeno necesario para dicha hidrogenación (etanol, 2-propanol, metanol, ácido fórmico entre otros). Un sin número de catalizadores se han probado en esta reacción desde metales nobles y de transición, monometálicos y bimetálicos (Pt, Ru, Rh, Au, Pd, Co, Ni, Cu) soportados (C, Al₂O₃, ZnO), junto a precursores ácidos y básicos (HCl, H₂SO₄, CaO, NaOH) y varios disolventes (H₂O, sulfolano y dióxano) [30A, 31A]. Las dificultades adjuntas a este proceso son el bajo rendimiento a los productos de interés con los catalizadores probados hasta el momento y el uso de solventes de origen petroquímico empleados para mejorar la selectividad de la reacción.

La esterificación como ruta de valorización de la glicerina ha sido catalogada por varios autores como un campo prometedor de investigación. Esto es debido quizás a la amplia gama de útiles productos que pueden obtenerse bajo esta ruta. Las reacciones de esterificación de glicerol pueden dividirse en tres tipos: esterificación con ácidos carboxílicos, carboxilación y nitración. Si la esterificación se hace con ácidos carboxílicos se obtienen monoacilgliceroles y diacilgliceroles, estos compuestos se utilizan principalmente como aditivos alimenticios y emulsificantes en la preparación de margarinas y salsas. Por otro lado si la esterificación se realiza con CO₂, CO o etileno, se obtienen glicerol carbonatos por carboxilación, estos compuestos son grandes solventes polares que reaccionan fácilmente con fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos; cuando se calienta forman los éteres o ésteres de glicerol de estos materiales, como por ejemplo poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y poliamidas entre muchos otros [31A]. Finalmente si la reacción de esterificación se lleva a cabo con el suministro de amoníaco, es posible producir nitroglicerina e incluso nitrato de poliglicidilo, el cual es un polímero potencialmente apto para uso en propulsores, explosivos, generadores de gas y pirotecnia [31A]. La

esterificación del glicerol se puede hacer mediante el empleo de catalizadores ácidos o básicos, del tipo homogéneo o heterogéneo, como por ejemplo, NaOH, KOH, NaOCH₃, KOCH₃, sales y óxidos metálicos multivalentes, resinas, zeolita, heteropoliácidos, sulfonatos ácidos entre otros. [32A]. La dificultades inherentes a este proceso radican en el hasta ahora uso preferencial de la catálisis homogénea por la selectividad que esta representa y el empleo de derivados petroquímicos para llevar a cabo la reacción [33A].

Anexo B.

Revisión bibliográfica del RFA de glicerina.

Tabla 1 Condiciones, catalizadores y e información relevante en el RFA de Glicerina.

Reacción	Condiciones de reacción; configuración del reactor.	Catalizadores	Relevante	Año/[Ref]
RFA de Polioles	225-265°C, 25-52,4 bar, 1-80% Gly; Batch y Continuo	Fase activa: Rh, Ru, Pt, Pd, Co, Ni, Ir, Cu y Fe; Soporte : SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂ , ZnO, C, Pt-Black y Al ₂ O ₃ -sint	Actividad metal: Pt =Ni>Ru>Rh =Pd>Ir Actividad Soporte: Al ₂ O ₃ >ZrO ₂ >TiO ₂ >CeO ₂ >C ; Alimentación óptima % 1-10% Gly	2005 / [1B]
RFA de Glicerina	230°C, 32 bar, 10% Gly ; Batch (4h)	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/SiO ₂ , Pt/AC, y HUSY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4.8), SAPO-11 (Si _{0.129} Al _{0.499} P _{0.397} O ₂), Pt/MgO, Cu/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃	Actividad: Co > Ni > Cu >Pt; Estabilidad Pt > Co =Ni; RFA Pt>Cu> Ni> Co y Pt/ SAPO-11 < AC (carbón activo) < HUSY < SiO ₂ < MgO < Al ₂ O ₃ ; Alta Basicidad=mejor Select H ₂	2008 / [2B]
RFA de Glicerina	220°C, 25 bar, 5-10% Gly; Continuo	(0.3 %,0.6 %, 0.9 %, y 1.2 %) de Pt; Pt/Al ₂ O ₃	RFA 0.9 % > 0.6 % = 1.2 % > 0.3 %; Max Conv=60%; Select max H ₂ =80%. Desactivación por cambio de fase en el soporte catalítico.	2008/ [3B]

RFA de Glicerina	210-275°C, 6,5-27 bar, 30-80% Gly; Continuo	Pt, Re, Pt-Re/C	La adición de Re a Pt favorece la reacción de WGS así como las reacciones de formación de alcanos.	2008/ [4B]
RFA de Glicerina	250°C, 20 bar, 10% Gly; Continuo	Pt/Al ₂ O ₃ , AlOOH, Mezcla(α,θ,γ) Al ₂ O ₃	Max Conv=45%; Select max H ₂ =78-95%; La naturaleza del precursor catalítico no influye en la actividad.	2008/ [5B]
RFA e hidrogenólisis de glicerina.	170°C, > 80 bar, 56,8% Gly; Batch (18 h)	Pt, Pd, Ru, Ir, Rh/ AlMCM-41, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ y precursor WO ₃	Para la hidrogenólisis efectiva de glicerol a 1,3-propanodiol el sitio activo está conformado Pt sobre WO ₃ soportado sobre ZrO ₂ .	2008/ [6B]
RFA de Glicerina	80-270°C, 11-56 bar, 1-10% Gly; Batch y Continuo	Pt/ Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ (modificado con Mg, La, Zr y Ce)	Alta T = Alto CO; Baja T = Alto CH ₄ ; Partículas de Pt de 3,1 nm más activas que las de 1,6 nm. Ni alta desactivación. Select max H ₂ =65%	2009/ [7B]
RFA de Glicerina	275°C, 5-17 bar, 50-80% Gly; continuo	Pt-Re/C	Comparado con el proceso <i>Fischer-Tropsch</i> (FT) verde tradicional (por ejemplo, procesos que combinan gasificación de biomasa y FT), el coste de capital es sustancialmente más bajo para la integración del APR porque no requiere gasificación masiva costosa y unidades de limpieza de gas de síntesis.	2009/[8B]
RFA de Glicerina	225°C, 26-45 bar, 1-30% Gly; Continuo	Pt/Al ₂ O ₃	Tamaño de partículas de Pt más grandes mejor desempeño en RFA	2010/ [9B,10B]

RFA de Glicerina	230-290°C, Autógena, 3-12% Gly; Batch(1-4h)	Pt-Re, Pt, Re/ AC y promotor KOH	La adición de Re aumenta la actividad del catalizador y la productividad general de H ₂	2010/ [11B]
RFA de Glicerina	160-280°C, Autógena, 5-85% Gly; Batch y continuo	Pt/Al ₂ O ₃ comercial	Baja % Gly = alta producción H ₂ ; Select max H ₂ =67,17%; T óptima 230 °C	2011/ [12B]
RFA de Glicerina	225°C, Autógena, 1% Gly; Batch(6h)	(1,5%)Pt/(Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO y CeO ₂)	Actividad: ZrO ₂ >MgO>Al ₂ O ₃ >CeO ₂ ; Max Conv=26% ; Select max H ₂ =71,9% ; bajo CO	2011/ [13B]
RFA de Glicerina	225-240°C, 40 bar, 10% Gly; Continuo	Pt, Ni, Pt- Ni/ γ-Al ₂ O ₃ , Promotor La.	Estabilidad por 10 h, efecto sinérgico entre Pt y Ni.	2011/ [14B]
RFA de Glicerina	250-270°C, 38-53 bar, 1-10% Gly Batch (12 h)	Ni/ CeO ₂	Max Conv=30%; Seleccion máx H ₂ =70%, CH ₄ <1%; El aumento en el % glicerol alimentado disminuye la selectividad a H ₂ .	2011/ [15B]
RFA e hidrogenólisis de glicerina.	220°C, 45 bar, 4% Gly; Batch (25 h)	Ni, Cu, Ni-Cu/ gamma-Al ₂ O ₃	Según si existe o no presencia de H ₂ en el ambiente de reacción el primer paso en el mecanismo de reacción para la conversión de glicerol a 1,2 propanodiol es la deshidratación o la deshidrogenación.	2011/ [16B]
RFA de glicerina y WGS	225°C, 27,6 bar, 5% Gly; Continuo	Pt/MgO ; Pt/Al ₂ O ₃ ; Pt/CeO ₂ ; Pt/TiO ₂ ; Pt/SiO ₂	Actividad: Pt/MgO > Pt/Al ₂ O ₃ > Pt/CeO ₂ > Pt/TiO ₂ > Pt/SiO ₂ ; Alta Basicidad=mejor Select H ₂	2012/ [17B]
RFA de Glicerina	225°C, 25 bar, 10% Gly; Batch (6-15h)	(3%)Pt/C; Pt-Re/C (3% Pt y 1-4,5% Re)	Re aumenta select alcanos. Max Conv=68,2%; H ₂ /CO ₂ = 2,3	2015/ [18B]

RFA de Glicerina	205-245°C, 18-37,6 bar, 10% Gly; Continuo	Ni-B y Níquel raney	Alta select a CH ₄	2012/[19B]
RFA de glicerina y residuos Linoselulósicos	200-300°C, Autógena, Batch (2h)	Catalizadores comerciales de Pt/Al ₂ O ₃ y níquel- raney	Pt mejor fase activa que Ni	2012/[20B]
RFA de Glicerina	225°C, 29 bar, 20% Gly; Continuo	(1%)Pt/Al ₂ O ₃ ; (1%)Pt/SiO ₂ ; (1%)Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Max Conv=6,4 %. Soporte SiO ₂ -Al ₂ O ₃ baja estabilidad	2012/[21B]
RFA de Glicerina y síntesis de Dimetil Eter	240-250°C, 32-40 bar, 10% Gly; Continuo	Pt/ Al ₂ O ₃	Bajo el análisis numérico y el uso de membranas permeables a H ₂ O, es posible acoplar los procesos de RFA y síntesis de Dimetil Eter sin una fuente de calor externa.	2012/[22 B]
RFA de Glicerina	225°C, 29 bar, 10% Gly; Continuo	Pt-Re, Pt, Re/ AC	Los sitios activos de Pt-Re en la reacción de APR no son del tipo aleación, sino más bien óxidos de Pt-Re.	2012/[23B]
RFA de Glicerina	230-250°C, 30-50 bar, 10% Gly; Continuo	Pt, Ni, Pt-Ni/ γ-Al ₂ O ₃	La metodología Sol-gel básica es capaz de asegurar un mejor compromiso entre las dispersiones e interacción entre partículas Pt-Ni, conduciendo a catalizadores con mayor capacidad para inhibir la sinterización de las partículas durante el tratamiento de reducción.	2012/[24B]

RFA e hidrogenólisis de glicerina.	235°C, 31 bar, 10% Gly; Continuo	Ni/ ZnO y precursor LiOH	Select max H ₂ =85,4%; Mediante la optimización de WHSV es posible controlar la select del RFA-hidrogenólisis hacia 1,2 propanodiol.	2012/[25B]
RFA de Glicerina	230-250°C, 30-50 bar, 10% Gly; Continuo	(Pt, Ni, Pt-Fe, Pt-Co, Pt-Ni)/Al ₂ O ₃	Actividad:Pt-FeAl < Pt-CoAl << Pt-NiAl; Max Conv=74%; Alta metanación; Pt-NiAl alta desactivación	2013/[26B]
RFA de Glicerina	250-270°C, 38-52 bar, 10% Gly; Batch(12h)	(0-20% Cu) Ni-Cu-Mg-Al	Cu disminuye CH ₄ ; Max Conv=60% ; Select max H ₂ =80%	2013/[27B]
RFA de Glicerina	No presenta; continuo	Pt/ γ-Al ₂ O ₃	La velocidad de formación de CO a partir de la deshidrogenación del glicerol está limitada por la falta de sitios activos de Pt disponibles debido a las altas coberturas de las especies de CO y H [*] .	2013/[28B]
RFA de Glicerina	200-250°C, 16-44 bar, 10% Gly; Batch (2h)	Pt/ SiO ₂ , α-Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ (Mod) y precursores Ce, Zr.	El sistema α-Al ₂ O ₃ modificado CeO ₂ y ZrO ₂ , presenta el mejor rendimiento; incluso después de tres ciclos de reacción y regeneración, presenta mayor actividad y selectividad en comparación con los catalizadores frescos de Pt y PtSi.	2013/[29B]
Reformado Glicerina	160-280°C, 0-76 bar, 1-85% Gly; Batch y continuo	Pt, Ni, Co, Cu, Re Raney-Ni/ Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , HUSY, SAPO-11, Carbón activado, ZrO ₂ , CeO ₂ , MgO y	Max Conv=100% ; Select max H ₂ =95%; Las técnicas avanzadas de caracterización como la reflectancia total atenuada IR (RTA-IR) y la TEM de célula líquida,	2013/[30B]

		promotor Mg, Zr, Ce, La, Mn, Sn	junto con el estudio computacional, deberían facilitar el progreso en la exploración de los mecanismo de reacción del glicerol en el APR.	
RFA e hidrogenólisis de glicerina.	235°C, 31bar, 10% Gly; continuo	Ni-Mo, ZnO, Pt, Ru/ HZSM-5, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, ZrO ₂ , CeO ₂ , SiO ₂ , MgO	En el RFA y la hidrogenólisis de glicerina la mezcla mecánica de ZnO con NiMo mejora la select a 1,2 propanodiol.	2013/[31B]
RFA de Glicerina	227-237°C, 27-39 bar, 2-15% Gly; Continuo	Ni, Ni-Co, Ni-Pt y Ni-Sn, Ni-Ce, Ni-Cu/ Al ₂ O ₃ , MgO, La ₂ O ₃ y TiO ₂ , AlMg y precursor Mg	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.	2013/[32B]
RFA de Polioles	215-250°C, 28-45 bar, 10% polioli; Continuo	Pt/(Estructuras de Carbono)	Actividad: Pt/3D-BMC-12 (7) > Pt/3D-BMC-12 (4) > Pt/3D-UMC > Pt/AC ; Max Conv=56% ; Select max H ₂ =75%	2014/[33B]
RFA de Glicerina	230°C, 32 bar, 30% Gly; Continuo	Pt-Mo, Pt-Co y Pt sobre nanotubos de carbono	Co mejora select y Conv (90% y 60%)	2014/[34B]
RFA de Glicerina y WGS	225°C, 25 bar, 10% Gly; Batch(5,4h)	Pt, Re, Pt-Re/C ó SiO ₂	Catalizador bimetalico más activo y estable. Relación ruptura C-O/C-C se incrementó con el incremento de Re	2014/[35B]
RFA de Glicerina	230-250°C, 30-50 bar,	Pt, Ni, PtNi/ γ-Al ₂ O ₃	La acidez de los grupos -OH superficiales presentes en la	2014/[37B]

	10% Gly; Continuo		superficie -AlOOH podría ser responsable de la disminución de la conversión de glicerol en productos gaseosos, favoreciendo las reacciones de deshidratación, lo que conduce a la formación de más alcoholes en la fase líquida	
RFA de Glicerina	27-227 °C, P/P _{satH2O} , 4- 14% Gly; Continuo	Análisis Termodinámico	Con $P = P_{\text{satH}_2\text{O}} \leq 1,4$ y valores de $T > 400$ K termodinámicamente se minimiza la generación de C	2015/ [38B]
RFA de Glicerina	230°C, 30 bar, 10% Gly; Batch(4h)	Pt, Pt-Ni, Pt-Cu, Pt-Co, Pt-Pd, Pd-Ru/ Nanotubos de Carbón y promotor CaO	CaO reduce significativamente la reacción de metanación mientras mejora la select a H ₂ (de 59,4% a 62,6%)	2015/ [39B]
RFA de polioles	230-260°C, 28-45 bar, 10% poliol; Continuo	Pt/ Carbón ordenado tipo hueco mesoporoso (CMK-9)	El rendimiento de H ₂ aumentó en proporción a la T de reacción, pero disminuyó con el aumento del número de carbonos del poliol y la velocidad espacial horaria en peso.	2015/ [40 B]
RFA de Glicerina	240°C, 40,53 bar, 1% Gly; continuo	Ni, Ni-Cu / nanotubos de carbón	Max Conv=84%; Select max H ₂ =86%; La alta actividad y select de los catalizadores de Cu-Ni está relacionada con la interacción entre Cu y Ni, mejorando la dispersión del metal y la reducibilidad del Ni. Los catalizadores bimetalicos suprimen la reacción de metanación.	2015/ [41 B]

RFA de Glicerina e Hidrogenólisis	220-240°C, 16-33,5 bar, 1-10% Gly; Batch (0,5-4h)	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	El incremento en la concentración del catalizador favorece la formación de etilenglicol, etanol y metano	2016/ [42B]
RFA de Glicerina e Hidrogenólisis	220-240°C, Autógena, 20% gly; Batch(12h)	Pt, Fe, Pt- Fe/Al ₂ O ₃	El Pt-Fe demostró ser más activo y selectivo a 1,2 propanodiol en la Hidrogenólisis que el Pt, para el APR el comportamiento fue el inverso.	2016/ [43 B]
RFA de Glicerina	225-300°C, 27- 53 bar, 1- 20% Gly; Continuo	Fase activa :Pt, Ni, Ni-Cu, Ni- Raney, Pt-Re, Cu, Co; Soporte: MgO , Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , Hidrotalcita (Mg, Al), AC, HUSY, SAPO-11	i) Baja T de operación y alta densidad del fluido reducen el coste de los reactores; ii) mayor eficiencia de recuperación de calor porque la fase es líquida / líquida (Review).	2016/ [44B]
RFA de Glicerina	200-240°C, 38- 50 bar, 10- 50% Gly; Continuo	Ni/ Al ₂ O ₃ y promotor La	Productos gaseosos son favorecidos a bajas P, altas T y bajos porcentajes de glicerol en el alimento. P altas, T medias y tiempos de residencia bajos favorecen la formación de los productos líquidos.	2016/ [45B]
RFA de Glicerina	300°C, 25,6 bar, 10% Gly; Continuo	Pt, Pt-Ir, Ir/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	La adsorción de H ₂ y CO se hace más débil para el catalizador Ir-Pt con relación a Pt por lo cual se mejora la reactividad en el proceso APR.	2016/ [46B]
RFA de Glicerina	225-270°C, 28- 55 bar, 3-	Pt, Pd, Au, Rh/ Gamma-Al ₂ O ₃	El rendimiento catalítico del catalizador de Pt está fuertemente influenciado por la	2016/ [47B]

	10% Gly; Batch(4h)		velocidad de agitación, la T de reacción, la P y la relación molar de sustrato / metal (SMMR).Pt / Al ₂ O ₃ el más activo, se encontró que estas condiciones óptimas eran 240°C, 42 bar, 1000 rpm, y SMMR 4100; con 10% de glicerina, minimizando la generación de CH ₄	
Reformado Glicerina	225-270°C, 25,8- 56 bar, 1-30% Gly; Batch y continuo	Pt, Ni, Pt-Ni, Pt-Cu, Pt-Mo, Pd, Co, Pt-Re/ Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, carbón activado, ZrO ₂ , CeO ₂ , TiO ₂ , HUSY, SAPO-11, ZnO, Fe ₂ O ₃ y promotor Sn, Ce, Zr, Mg	Max Conv=99%; Select máx H ₂ =91%; Co/ZnO, Pd/SiO ₂ y Pd/Fe ₂ O ₃ , Poseen alta selectividad a H ₂ (Selct>80%) en el RFA, los fenómenos de desactivación actúan de forma rápida en estos catalizadores, ocasionado la pérdida de más del 50% de la actividad inicial del catalizador en las primeras horas de reacción.	2016/ [48B]
RFA de Glicerina	200-240°C, 16-33,5 bar, 1-10% Gly; Batch (0,5-4h)	Pt/ γ - Al ₂ O ₃	El aumento de la concentración de glicerol (para una cantidad de catalizador constante) no afecta a la selectividad de los productos, pero reduce en gran medida la conversión de glicerol. Conv=68-84%; 14.1-16,1 % H ₂ , 3.1-7,4% CH ₄	2016/ [49B]

RFA e hidrogenólisis de Glicerina.	200-240°C, 16-33,5 bar, 10-40% Gly; Batch (4 h)	Ni/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	El rendimiento a propilenglicol es más alto a mayores concentraciones y T más bajas, mientras que el rendimiento de H ₂ exhibe el comportamiento inverso. La hidrogenólisis del glicerol crudo es parcialmente inhibida por la presencia de impurezas. Las selectividades de los productos gaseosos y líquidos no se ven afectadas fuertemente por la adición de impurezas de baja concentración como metanol y NaCl.	2016/ [50B]
RFA de Glicerina	250°C, 50 bar, 10% Gly; Continuo	Pt-M-MgO (M=Pd, Ir, Re, Ru, Rh and Cr)	RFA mostró mejor desempeño con el catalizador dopado con Rh, con más de un orden de magnitud que el dopado con Re, que presentó el menor desempeño.	2016/ [51B]
RFA de Glicerina	250°C, 25 bar, 10% Gly; Continuo	Ni/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (x =0; 0,3; 0,5; 0,7 y 1)	El catalizador Ni/Ce _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ mostró mayor contenido de carbono en el producto gaseoso (99%), mayor selectividad de alcanos (40%) así como; un mínimo de 25 h de estabilidad. El orden de actividad hacia alcanos fue Ni/Ce _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ > Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ > Ni/Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂ > Ni/ZrO ₂ > Ni/CeO ₂ .	2017/ [36 B]

Referencias

- 1B Davda, R., Shabaker, J., Huber, G., Cortright, R., & Dumesic, J. A. (2005). A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1), 171-186.
- 2B Wen, G., Xu, Y., Ma, H., Xu, Z., & Tian, Z. (2008). Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6657-6666.
- 3B Luo, N., Fu, X., Cao, F., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2008). Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst--Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*, 87(17), 3483-3489.
- 4B Kunkes, E. L., Simonetti, D. A., Dumesic, J. A., Pyrz, W. D., Murillo, L. E., Chen, J. G., & Buttrey, D. J. (2008). The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum--rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, 260(1), 164-177.
- 5B Lehnert, K., & Claus, P. (2008). Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*, 9(15), 2543-2546.
- 6B Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I., & Sasaki, Y. (2008). Production of 1, 3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communications*, 9(6), 1360-1363.
- 7B Henao, C. A., Simonetti, D., Dumesic, J. A., & Maravelias, C. T. (2009). Conversion of glycerol to liquid fuels. *Computer Aided Chemical Engineering*, 27, 1719-1724.
- 8B Adhikari, S., Fernando, S. D., & Haryanto, A. (2009). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, 50(10), 2600-2604.
- 9B Wawrzetz, A., Peng, B., Hrabar, A., Jentys, A., Lemonidou, A., & Lercher, J. (2010). Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, 269(2), 411-420.
- 10B Basaran, D., Genest, A., & Rósch, N. (2012). Comment on "Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol"[J. Catal. 269 (2010) 411--420]. *Journal of catalysis*, 287, 210-213.
- 11B King, D. L., Zhang, L., Xia, G., Karim, A. M., Heldebrant, D. J., Wang, X., . . . Wang, Y. (2010). Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt--Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1), 206-213.
- 12B Ózgür, D. Ó., & Uysal, B. Z. (2011). Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine. *biomass and bioenergy*, 35(2), 822-826.
- 13B Menezes, A. O., Rodrigues, M. T., Zimmaro, A., Borges, L. E., & Fraga, M. A. (2011). Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides. *Renewable Energy*, 36(2), 595-599.
- 14B Iriondo, A., Cambra, J., Barrio, V., Guemez, M., Arias, P., Sanchez-Sanchez, M., . . . Fierro, J. (2011). Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic

catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1), 83-93.

15B Manfro, R. L., Da Costa, A. F., Ribeiro, N. F., & Souza, M. M. (2011). Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 330-335.

16B Gandarias, I., Arias, P., Requies, J., El Doukkali, M., & Gúemez, M. (2011). Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source. *Journal of Catalysis*, 282(1), 237-247.

17B Guo, Y., Azmat, M. U., Liu, X., Wang, Y., & Lu, G. (2012). Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR. *Applied energy*, 92, 218-223.

18B Ciftci, A., Ligthart, D. M., & Hensen, E. J. (2015). Influence of Pt particle size and Re addition by catalytic reduction on aqueous phase reforming of glycerol for carbon-supported Pt (Re) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 126-135.

19B Guo, Y., Liu, X., Azmat, M. U., Xu, W., Ren, J., Wang, Y., & Lu, G. (2012). Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 227-234.

20B Meryemoglu, B., Kaya, B., Irmak, S., Hesenov, A., & Erbatur, O. (2012). Comparison of batch aqueous-phase reforming of glycerol and lignocellulosic biomass hydrolysate. *Fuel*, 97, 241-244.

21B Ciftci, A., Peng, B., Jentys, A., Lercher, J. A., & Hensen, E. J. (2012). Support effects in the aqueous phase reforming of glycerol over supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 431, 113-119.

22B Iliuta, I., Iliuta, M. C., Fongarland, P., & Larachi, F. (2012). Integrated aqueous-phase glycerol reforming to dimethyl ether synthesis—A novel allothermal dual bed membrane reactor concept. *Chemical engineering journal*, 187, 311-327.

23 B Zhang, L., Karim, A. M., Engelhard, M. H., Wei, Z., King, D. L., & Wang, Y. (2012). Correlation of Pt--Re surface properties with reaction pathways for the aqueous-phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, 287, 37-43.

24B El Doukkali, M., Iriando, A., Arias, P., Requies, J., Gandarias, I., Jalowiecki-Duhamel, L., & Dumeignil, F. (2012). A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based gamma-alumina catalysts for bioglycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 516-529.

25B Jiye, H., Xiaoyu, L., Bin, W., Yan, P., Minghua, Q., & Kangnian, F. (2012). Reforming and hydrogenolysis of glycerol over Ni/ZnO catalysts prepared by different methods. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(7), 1266-1275.

26B Pan, C., Chen, A., Liu, Z., Chen, P., Lou, H., & Zheng, X. (2012). Aqueous-phase reforming of the low-boiling fraction of rice husk pyrolyzed bio-oil in the presence of platinum catalyst for hydrogen production. *Bioresource technology*, 125, 335-339.

- 27B El Doukkali, M., Iriondo, A., Cambra, J., Jalowiecki-Duhamel, L., Mamede, A., Dumeignil, F., & Arias, P. (2013). Pt monometallic and bimetallic catalysts prepared by acid sol-gel method for liquid phase reforming of bioglycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368, 125-136.
- 28B Tuza, P. V., Manfro, R. L., Ribeiro, N. F., & Souza, M. M. (2013). Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors. *Renewable Energy*, 50, 408-414.
- 29B Barbelli, M. L., Pompeo, F., Santori, G. F., & Nichio, N. N. (2013). Pt catalyst supported on Al₂O₃ modified with CeO₂ and ZrO₂ for aqueous-phase-reforming of glycerol. *Catalysis Today*, 213, 58-64.
- 30B Lin, Y.-C. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *international journal of hydrogen energy*, 38(6), 2678-2700.
- 31B Jiye, H., Xiaoyu, L., Yiqiu, F., Songhai, X., Yan, P., Minghua, Q., . . . Baoning, Z. (2013). Physically mixed ZnO and skeletal NiMo for one-pot reforming-hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(5), 1020-1026.
- 32 B Valiente Torres, A., Arauzo Pérez, J. M., & García Nieto, L. (s.f.). Valorización de glicerina mediante reformado en fase acuosa con catalizadores basados en níquel.
- 33B Kim, T.-W., Park, H. J., Yang, Y.-C., Jeong, S.-Y., & Kim, C.-U. (2014). Hydrogen production via the aqueous phase reforming of polyols over three dimensionally mesoporous carbon supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22), 11509-11516.
- 34 B Dietrich, P. J., Sollberger, F. G., Akatay, M. C., Stach, E. A., Delgass, W. N., Miller, J. T., & Ribeiro, F. H. (2014). Structural and catalytic differences in the effect of Co and Mo as promoters for Pt-based aqueous phase reforming catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156, 236-248.
- 35B Ciftci, A., Ligthart, D. M., Sen, A. O., van Hoof, A. J., Friedrich, H., & Hensen, E. J. (2014). Pt-Re synergy in aqueous-phase reforming of glycerol and the water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 311, 88-101.
- 36 B Bastan, F., Kazemeini, M., & Larimi, A. S. (2017). Aqueous-phase reforming of glycerol for production of alkanes over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ nano-catalyst: Effects of the support's composition. *Renewable Energy*, 108, 417-424.
- 37B D'Angelo, M. N., Ordonsky, V., van der Schaaf, J., Schouten, J. C., & Nijhuis, T. A. (2014). Continuous hydrogen stripping during aqueous phase reforming of sorbitol in a washcoated microchannel reactor with a Pt-Ru bimetallic catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 18069-18076.
- 38B Seretis, A., & Tsiakaras, P. (2015). A thermodynamic analysis of hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol. *Fuel Processing Technology*, 134, 107-115.

- 39B He, C., Zheng, J., Wang, K., Lin, H., Wang, J.-Y., & Yang, Y. (2015). Sorption enhanced aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Ni supported on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, *162*, 401-411.
- 40B Kim, T.-W., Kim, M.-C., Yang, Y.-C., Kim, J.-R., Jeong, S.-Y., & Kim, C.-U. (2015). Hydrogen production via the aqueous phase reforming of polyols over CMK-9 mesoporous carbon supported platinum catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(44), 15236-15243.
- 41B Rahman, M. (2015). H₂ production from aqueous-phase reforming of glycerol over Cu-Ni bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(43), 14833-14844.
- 42B Seretis, A., & Tsiakaras, P. (2016). Crude bio-glycerol aqueous phase reforming and hydrogenolysis over commercial SiO₂-Al₂O₃ nickel catalyst. *Renewable Energy*, *97*, 373-379.
- 43B Soares, A. V.-H., Perez, G., & Passos, F. B. (2016). Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, *185*, 77-87.
- 44B Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., da Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., & Ferracin, R. J. (2016). Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *58*, 259-266.
- 45B Remón, J., Giménez, J., Valiente, A., García, L., & Arauzo, J. (2016). Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: influence of operating conditions on the process. *Energy Conversion and Management*, *110*, 90-112.
- 46B Zhang, C., Lai, Q., & Holles, J. H. (2016). Ir-Pt bimetallic overlayer catalysts for aqueous phase glycerol hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, *526*, 113-125.
- 47B Subramanian, N. D., Callison, J., Catlow, C. R. A., Wells, P. P., & Dimitratos, N. (2016). Optimised hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on Pt/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(41), 18441-18450.
- 48B Seretis, A., & Tsiakaras, P. (2016). Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst. *Renewable Energy*, *85*, 1116-1126.
- 49B Remón, J., Ruiz, J., Oliva, M., García, L., & Arauzo, J. (2016). Cheese whey valorisation: Production of valuable gaseous and liquid chemicals from lactose by aqueous phase reforming. *Energy Conversion and Management*, *124*, 453-469.
- 50B Seretis, A., & Tsiakaras, P. (2016). Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst. *Renewable Energy*, *85*, 1116-1126.
- 51B Larimi, A. S., Kazemini, M., & Khorasheh, F. (2016). Highly selective doped Pt MgO nano-sheets for renewable hydrogen production from APR of glycerol. *International journal of hydrogen energy*, *41*(39), 17390-17398.

Anexo C

Técnicas cromatográficas empleadas

Cromatografía de Gases

Compuestos líquidos

Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500

Columna: Stabilwax capilar 30 mx 0,25 mm

Método cromatográfico

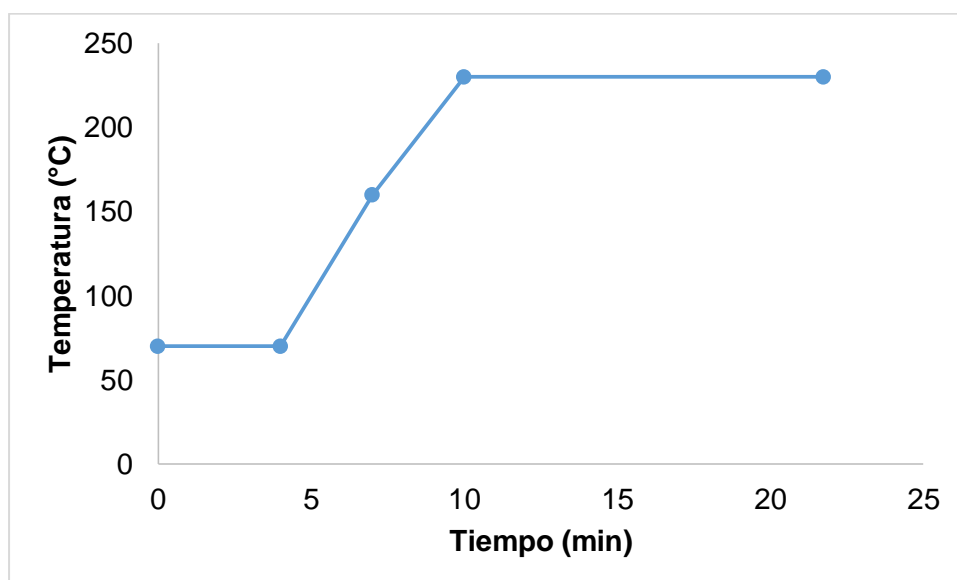


Figura C.1. Rampa de temperatura empleada en el análisis de los compuestos líquidos.

Inyección: 200 °C; split ratio: 50:1, flujo 30 ml/min.

Gas carrier: He

Detector FID: 250 °C; 40 ml/min H₂.

Factores de respuesta por el método del estándar interno.

Compuesto	Factor de Respuesta (masa)
Formaldehído	0,5671
Acetona	0,6582
Metanol	0,4601
Etanol	0,6146

Acetol	0,6141
Acido Acético	0,3632
1-propanol	0,8484
2-propanol	0,6925
Ácido láctico	0,5504
1,2 propanodiol	0,6141
Etilenglicol	0,5176
1,3 propanodiol	0,6102
Dihidroxiacetona	0,407
Propilenglicol	0,4321
2,3 hidroxipropanal	0,4556
Glicerol	0,4858

Compuestos gaseosos (H₂, CH₄, CO)

Hewlett Packard serie 5890 serie A

Columna: Molecular Sieve 5 empacada.

Método cromatográfico

Inyeccion: 100 °C; flujo 16 ml/min.

Gas carrier: He

Detector TCD: 150 °C

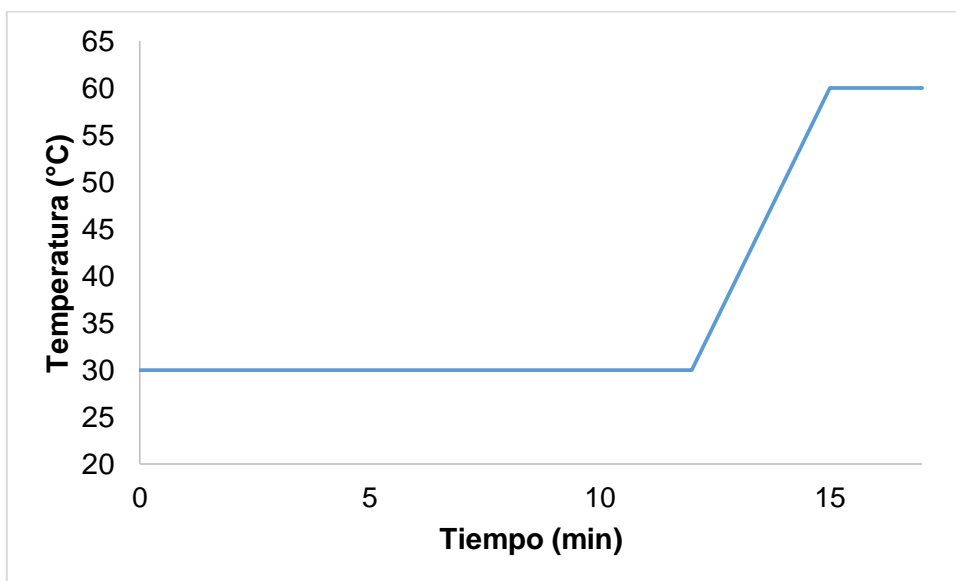


Figura C.2. Rampa de temperatura empleada en el análisis de los compuestos gaseosos (H₂, CO, CH₄).

Factores de respuesta por el método del estándar externo.

Compuesto	Factor de Respuesta (área)
Hidrógeno	0,223
Monóxido de carbono	0,491
Metano	0,013
Etileno	0,036

Compuesto gaseoso (CO₂)

Hewlett Packard 5890 serie II

Columna: Rt-QPLOT capilar 30 mx 0,53 mm

Método cromatográfico

Inyección: 100 °C; flujo 16 ml/min.

Gas carrier: He

Detector TCD: 150 °C

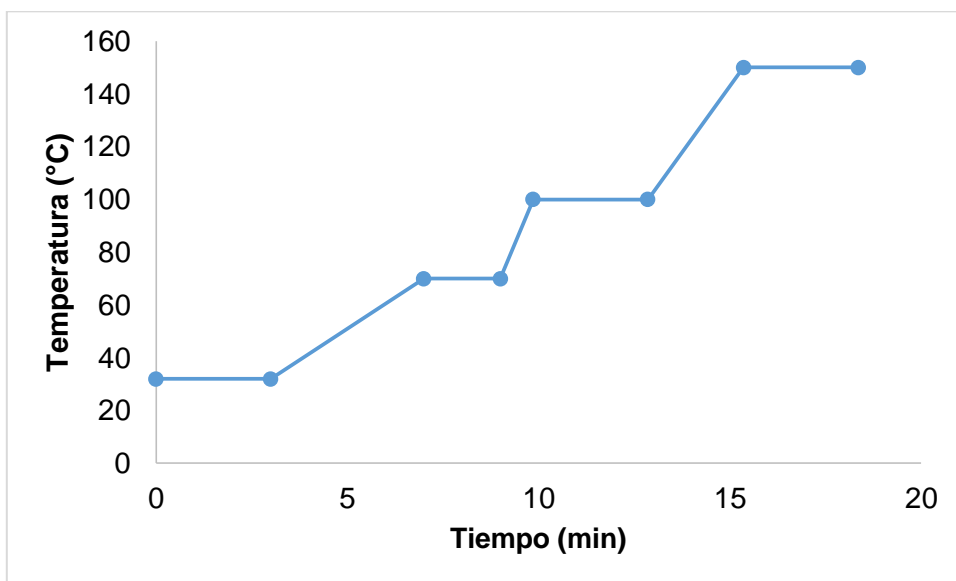


Figura C.3. Rampa de temperatura empleada en el análisis del CO₂

Factores de respuesta por el método del estándar externo.

Compuesto	Factor de Respuesta (área)
-----------	----------------------------

Dióxido de carbono	0,035
--------------------	-------

Anexo D

Técnicas de caracterización empleadas.

Termogravimetría (*TGA* y *DTG*)

El análisis termogravimétrico (*TGA* por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*), de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede hacerse de varias maneras. Por ejemplo, se puede mantener la temperatura constante (isoterma), o por otro lado mantener una velocidad fija de calentamiento o rampa de temperatura (el más habitual junto al isoterma), también se usa el enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (por lo general se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . Es factible además la ocupación de H_2 , Cl_2 , o SO_2 , como gases de análisis. Una característica fundamental de la *TGA* es que permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. De la curva *TGA* fácilmente se puede obtener la curva *DTG* (por sus siglas en inglés *Diferencial Thermogravimetric Analysis*) por derivación de la primera, esta curva brinda información sobre las temperaturas exactas donde ocurren las mayores pérdidas de masa.

Sortimetría con N_2

Esta técnica se basa en la determinación de la cantidad del volumen de N_2 adsorbido por unidad masa de material (g), frente a la presión de equilibrio, que generalmente se expresa como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a 77 K. La técnica se apoya en el hecho de que un gas en contacto con la superficie de un sólido logra un equilibrio, esto es entre las moléculas adsorbidas y las que permanecen en la fase gaseosa, lo anterior depende de la presión del gas y de la temperatura. Midiendo estos equilibrios y teniendo en cuenta algunos modelos matemáticos del fenómeno de la

adsorción, es posible conocer el área superficial del sólido analizado así como la distribución del tamaño de poro del mismo y otras propiedades texturales.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que sirve para estudiar los modos de baja frecuencia en cualquier estado de la materia, como vibratorios y rotatorios. Lo anterior permite obtener información química y estructural de una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos facilitando así su identificación. El principio de la técnica consiste en evaluar la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática, en dicha evaluación, una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada inelásticamente con cambios en su frecuencia, que son propios del material analizado y que a la vez son independientes de haz monocromático utilizado. Es importante mencionar que es una técnica que no necesita una preparación adicional a la muestra, el tiempo de análisis es muy corto (3-40 s) y la instrumentación utilizada es mucho menos costosa en comparación con otras técnicas espectroscópicas.

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética, estas medidas brindan información referente a la composición y estructura de la materia. La técnica se caracteriza por hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida, en diferentes ángulos. La difracción causada por la incidencia del haz sobre los cristales del sólido es función de la distancia entre los planos y de los ángulos de difracción, y esto da lugar a un patrón de difracciones que pueden interpretarse según la Ley de Bragg. [11].

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta$$

Donde, n es el orden de reflexión, λ es la longitud de la onda de rayos X, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de difracción.

El registro obtenido en el patrón de difracción, contiene toda la información estructural del sólido estudiado, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada tipo de cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos. Adicionalmente se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de los cristales de dicho sólido.

La ecuación de *Debye-Scherrer* se enuncia de la siguiente forma:

$$D = \frac{B\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Donde, D es tamaño aparente del cristal, λ es la longitud de la onda (Å), θ es el ángulo de difracción (°), $\Delta(2\theta)$ es el ancho medio de pico (rad) y B es la constante de *Scherrer*.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) acoplada a EDXS y XRF

La Microscopia Electrónica de Barrido es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, se usa un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Por su parte la *EDXS* se basa en la interacción de los rayos X con la muestra, pudiéndose identificar los elementos presentes en dicha muestra, gracias al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnética. Finalmente la fluorescencia de rayos X por su parte consiste en emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser «bombardeado» con rayos X de alta energía. Al combinar estas técnicas se puede obtener información precisa de la morfología del material (*SEM*), la concentración superficial del material (*EDXS*) y la concentración global o del *bulk* (*XRF*) del mismo, complementando informaciones necesarias en la caracterización completa de los materiales.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El *TEM* es utilizado para el análisis microestructural de sólidos, en él un haz de electrones de alta energía, se enfocan a través de una serie de lentes electromagnéticas para atravesar la muestra, formando así imágenes de la misma. Estas imágenes permiten ver los detalles del material, dependiendo de la variación de diferentes resoluciones y magnificaciones. En este trabajo se utilizó la técnica para determinar la distribución de tamaños de partículas en los catalizadores sintetizados.

