

Reacciones en fase líquida para la obtención de hidrógeno y biopropilenglicol a partir de glicerol

Tesis de Doctorado

María Laura Barbelli

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de tesis:

Dra. Nora Nancy Nichio, Dr. Gerardo Fabian Santori

Jurado de Tesis:

Dr. John Múnera, Dra. María Cristina Abello, Dra. Norma Elvira Amadeo

Fecha de la defensa oral: 08 de Septiembre de 2016

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis seres queridos, mi familia, mi compañero de camino Sebastián y mis amigos, me siento bendecida por tenerlos en mi vida.

Quiero agradecer a mis directores Nora y Gerardo y a mi grupo de trabajo, Francisco, Ivana y Martín, por toda la ayuda y apoyo que me brindaron.

A todo el personal del CINDECA, por la ayuda recibida.

A la Agencia Nacional de Promoción científica y técnica ANPCyTy a la UNLP por el apoyo recibido a través de la beca PRH que me ha sido otorgada para la realización de esta Tesis.

Al Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), donde pude desarrollar las experiencias de laboratorio necesarias para la elaboración de este trabajo.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

Al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas Brasil por el financiamiento parcial de los experimentos EXAFS realizados en la línea XAS del LNLS.

ÍNDICE

	Página
Índice	I
Resumen	VI
Capítulo I. Introducción, antecedentes y objetivos	1
I.1. Introducción	2
I.2. Aprovechamiento de biomasa	3
I.2.1. Materias primas provenientes de la biomasa	3
I.2.2. Biomasa de primera generación	4
I.2.3. Biomasa de segunda generación	5
I.2.4. Biomasa de tercera generación	5
I.2.5. Preocupaciones ambientales del uso de biomasa	6
I.3. Valorización del glicerol como producto de biomasa	7
I.4. Principales vías de valorización del glicerol. Antecedentes	9
I.4.1. Oxidación selectiva	10
I.4.2. Deshidratación	11
I.4.3. Esterificación	12
I.4.4. Hidrogenólisis	12
I.4.5. Obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis	15
Reformado con agua en fase líquida	16
I.4.5.1. Estudios con catalizadores monometálicos	16
I.4.5.2. Estudios con catalizadores bimetálicos	27
I.5. Conclusiones del capítulo y objetivos planteados	32
I.6. Referencias	34

Capítulo II. Sección experimental	39
II.1 Introducción	40
II.2. Técnicas de preparación	40
II.2.1. Método de impregnación a humedad incipiente	41
II.2.2. Preparación de catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente	42
II.2.3. Método de impregnación por Intercambio Iónico	43
II.2.4. Preparación de Catalizadores por el método de intercambio iónico	46
II.2.5. Método de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M)	47
II.2.6. Preparación de sistemas bimetálicos por el método QOMS/M	48
II.3. Técnicas de Caracterización	49
II.3.1. Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)	49
II.3.2. Quimisorción dinámica de H ₂	51
II.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	53
II.3.4. Difracción de rayos X (DRX)	54
II.3.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	57
II.3.6. Reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA)	58
II.3.7. Espectroscopía RAMAN	60
II.3.8. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	61
II.3.9. Espectroscopía de Absorción de Rayos X (EXAFS)	63
II.4. Evaluación catalítica	68
II.4.1. Esquema y descripción del equipo	68
II.4.2. Procedimiento del test de reacción	70
II.4.3. Análisis de los productos de reacción	71
II.4.4. Cálculos de conversión y selectividad	71
II.4.5. Repetibilidad de resultados	72
II.5. Referencias	73

Capítulo III. Determinación de condiciones experimentales y esquema de reacciones	75
III.1. Introducción	76
III.2. Determinación de condiciones experimentales	77
III.2.1. Verificación de la ausencia de control difusional	77
III.2.2. Efecto de la temperatura	78
Calculo de Energía de Activación	80
III.2.3. Efecto de la presión	82
III.2.4. Efecto del tiempo de reacción	84
III.3. Resultados del reformado de metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol, acetol y glicerol	86
III.3.1. Reformado en fase líquida de metanol	87
III.3.2. Reformado en fase líquida de etanol	88
III.3.3. Reformado en fase líquida de Etilenglicol (EG)	89
III.3.4. Reformado en fase líquida de propilenglicol (PG)	94
III.3.5. Reformado en fase líquida de Acetol (AC)	98
III.3.6. Esquema de reacciones del glicerol	102
III.4. Conclusiones del capítulo	105
III.5. Referencias	106
Capítulo IV. Reformado en fase líquida de glicerol sobre catalizadores de Pt soportados	108
IV.1. Resumen	109
IV.2. Introducción	109
IV.3. Efecto del tamaño de partícula	111
IV.3.1. Preparación y caracterización de catalizadores	111
IV.3.2. Resultados del APR de glicerol con catalizadores Pt/SiO ₂	112
IV.3.3. Resultados del APR de glicerol con catalizadores Pt/ γ -Al ₂ O ₃	114
IV.4. Efecto del soporte	115
IV.4.1. Preparación y caracterización de catalizadores	115

IV.4.2. Resultados del APR de glicerol sobre catalizadores de Pt sobre distintos soportes	117
IV.5. Estudio de la estabilidad	123
IV.6. Conclusiones del capítulo	130
IV.7. Referencias	131
Capítulo V. Hidrogenólisis de glicerol en fase líquida con catalizadores de PtSn/SiO₂	134
V.1. Resumen del capítulo	135
V.2. Introducción	135
V.3. Preparación y caracterización de los catalizadores bimetálicos Pt-Sn	137
V.4. Resultados catalíticos en la hidrogenólisis del glicerol	141
V.4.1. Ensayos bajo presión de N ₂	143
V.4.2. Ensayos bajo presión de H ₂	144
V.5. Conclusiones del capítulo	144
V.6. Referencias	145
Capítulo VI. Hidrogenólisis de glicerol en fase líquida con un catalizador de PtNi/CZA	146
VI.1. Resumen del capítulo	147
VI.2. Introducción	147
VI.3. Preparación de catalizadores	148
VI.4. Resultados de caracterización de catalizadores	148
VI.5. Resultados catalíticos	155
VI.6. Análisis de la estabilidad	158
VI.7. Conclusiones del capítulo	165
VI.8. Referencias	166

Capítulo VII. Conclusiones y perspectivas	168
VII.1. Conclusiones generales	169
VII.2. Perspectivas	171
Anexo I. Protocolo operativo de la preparación de catalizadores bimetálicos PtSn	173
Anexo II. Calibraciones cromatográficas	182
Anexo III. Resultados TEM y XPS	190

Resumen

En los últimos años se han dictado a nivel nacional una serie de leyes y normativas (algunas de ellas: Ley 26.093/06, Ley N° 26.190/06 y Ley N° 26334/08) tendientes a lograr el afianzamiento y crecimiento de los biocombustibles. Este marco legal ha dado un fuerte impulso a la producción de biodiesel y bioetanol. Los procesos involucrados producen cantidades importantes de subproductos, los cuales pueden constituir materias primas de excelente calidad para su transformación en productos de mayor valor agregado. Entre ellos se encuentra el glicerol, principal subproducto del biodiesel.

Por otra parte, el hidrógeno se considera un combustible limpio y eficiente, que produce un mínimo de emisiones cuando se quema. El beneficio de generar hidrógeno se plantea cuando se utilizan fuentes renovables y con un requerimiento energético bajo.

Sin embargo, la conversión de biomasa a hidrógeno representa un desafío debido a la menor velocidad de producción de H_2 y a la complejidad del proceso si se lo compara con el reformador de gas natural. El rendimiento a H_2 , la presencia de CO_2 o CO en la corriente, y la formación de CH_4 u otros alcanos, dependerá fundamentalmente de cómo se conduce la reacción de reformado y del catalizador utilizado. El desarrollo de un eficiente proceso de reformación es imperativo para que el proceso global sea factible.

Los productos derivados de la biomasa, como glicerol, también pueden ser transformados, en productos de mayor valor agregado, por reacciones como hidrogenólisis, oxidación, deshidratación, esterificación, etc. En particular la reacción de hidrogenólisis de glicerol conduce a la obtención de bio-glicoles, tales como etilenglicol y propilenglicol, que son utilizados por la industria, principalmente como anticongelantes.

Este trabajo de Tesis se refiere al estudio de las reacciones en fase líquida del glicerol para obtener hidrógeno y productos de mayor valor agregado como el propilenglicol, poniendo especial énfasis en el desarrollo de catalizadores metálicos soportados.

El Capítulo I presenta un análisis bibliográfico sobre los procesos de reformación e hidrogenólisis en fase líquida. Se incluye un análisis del estado del conocimiento, en lo que respecta al desarrollo y funcionamiento de catalizadores para la obtención de hidrógeno y propilenglicol. De este análisis surge que el estudio de catalizadores de Pt es interesante para obtener hidrógeno, debido a su excelente actividad para el reformado en fase líquida. Sin embargo, para obtener propilenglicol por hidrogenólisis del glicerol

es necesario modificar los catalizadores de Pt. Para esto se plantearon dos estrategias en la formulación de la fase metálica. En la primera, se propone el agregado de pequeñas cantidades de Sn como promotor del Pt utilizando técnicas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales. En la segunda, se plantea desarrollar un catalizador bimetalico PtNi a partir de técnicas convencionales.

El Capítulo II trata sobre la preparación de los catalizadores. Se detallan además las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y la evaluación de propiedades catalíticas, explicando la selección de las variables operativas para los diferentes ensayos.

El Capítulo III presenta los primeros resultados de los ensayos experimentales de la reacción del glicerol en fase líquida (APR) para obtener hidrógeno. Empleando un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ se logró estudiar el efecto de las principales variables operativas (temperatura, presión, masa de catalizador y tiempo de reacción) sobre los productos de reacción. Para identificar los principales compuestos intermediarios y laterales de reacción, se realizaron en ensayos de APR con etilenglicol, propilenglicol, acetol, metanol y etanol para determinar la diferente reactividad de estos compuestos a las reacciones de ruptura C-C y C-O.

En la primera parte del Capítulo IV, se analiza el efecto del tamaño de partícula y el rol del soporte sobre la actividad y selectividad a productos gaseosos y líquidos en el APR del glicerol. Para analizar el efecto del tamaño de partícula metálica, se prepararon catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃ empleando diferentes métodos que permitan obtener diferentes tamaños de partícula metálica. Para estudiar el efecto del soporte se utilizaron óxidos con diferentes propiedades acidas superficiales y propiedades redox como: SiO₂, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ y α -Al₂O₃ modificada con Ce y Zr. Finalmente, con el catalizador Pt soportado sobre α -Al₂O₃ modificada con Ce y Zr, que resultó más activo y selectivo para la producción de hidrógeno, fue estudiada la estabilidad.

El Capítulo V está dirigido al estudio de la hidrogenólisis de glicerol utilizando catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre SiO₂ preparados mediante técnicas controladas de preparación derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Se analiza el efecto de la presión inicial de H₂ y la influencia del contenido de Sn. Los resultados demuestran que el Sn, en una concentración muy baja del 0,12 % en peso, es capaz de mejorar las propiedades catalíticas del Pt en la hidrogenólisis del glicerol.

Con el objetivo de mejorar la selectividad a propilenglicol se utiliza otra estrategia en el diseño del catalizador que consiste en el estudio del efecto de una fase bimetálica PtNi, presentado en el Capítulo VI. Además, los resultados de la caracterización estructural realizada por Espectroscopia de Absorción Extendida de Estructura Fina (EXAFS), TEM, DRX y XPS de los catalizadores frescos y usados se utilizan para correlacionar la estructura con la performance catalítica y la estabilidad.

Finalmente, en el Capítulo VII, se presentan las conclusiones consideradas más importantes, discutidas y señaladas a lo largo de esta presentación.

Capítulo I

Introducción, antecedentes y objetivos

Capítulo I. Introducción, antecedentes y objetivos

I.1. Introducción

En esta última década se ha propuesto el uso de fuentes de energías renovables como una alternativa más viable para solucionar los problemas asociados a la creciente demanda de energía, la necesidad de proteger el medio ambiente y el requerimiento de una mejor calidad de vida.

El carbono es el elemento básico de las moléculas orgánicas ya que todos los seres vivos están compuestos por el mismo. Las plantas, mediante el proceso fotosintético transforman el CO₂ atmosférico en materia viva compuesta por carbono. El CO₂ es necesario para el mantenimiento de la vida del planeta puesto que junto con otros gases mantiene una adecuada temperatura de la superficie terrestre, sin embargo, una concentración excesiva de dicho gas en la atmósfera está ocasionando un serio problema. El sector energético es el principal responsable de las emisiones a la atmósfera de CO₂ y otros gases de efecto invernadero y, por lo tanto, se los señala como responsables del calentamiento global del planeta que acelera el cambio climático. Actualmente, la mayor parte de la energía que se consume mundialmente proviene de la combustión térmica de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural). En Argentina se consume el combustible fósil principalmente para la producción de electricidad en usinas térmicas y en el transporte vehicular. En nuestro país además se utiliza la energía hidráulica en una alta proporción en la matriz energética. Los problemas medioambientales causados por la dependencia de combustibles fósiles combinados con la disminución de las reservas de petróleo, impulsan la búsqueda de nuevas fuentes renovables de energía.

Los impactos ambientales directos de la industria del petróleo son muy variados. Impactos en las zonas de extracción, debido al transporte del petróleo y también los impactos en las refinerías donde se procesa el petróleo o donde se consumen los derivados del mismo, siendo el tráfico la principal causa de la contaminación de las aglomeraciones urbanas. Todos ellos contribuyen además al agravamiento del cambio climático. Pese a esto, el petróleo es la principal fuente energética global.

Reducir el consumo de energía y aumentar nuestra capacidad de producción a partir de fuentes de energía renovable puede ser el primer paso para abandonar nuestra dependencia al petróleo crudo.

En los últimos tiempos se ha impulsado la búsqueda de posibles fuentes alternativas de energía, así como materia prima para químicos de alto valor agregado. Entre las energías alternativas más estudiadas se encuentra la energía solar, energía eólica, energía geotérmica, energía mareomotriz, energía proveniente de la biomasa, etc. Dejando el tipo de energía nuclear a un lado, aunque ésta no sea de la forma tradicional de energía petróleo-dependiente, la energía nuclear es limpia a nivel de emisiones, pero presenta un grave problema de residuos, además de su dependencia con un recurso no renovable como lo es el uranio. La dificultad más importante de estos tipos de energía surge en el almacenamiento y el transporte al lugar de consumo. Para reducir los impactos ambientales, una buena solución sería la descentralización y producción de energía donde fuera consumida, y para ello es necesario pequeñas infraestructuras con bajo impacto ambiental y alta eficiencia.

I.2. Aprovechamiento de Biomasa

I.2.1. Materias primas provenientes de la biomasa

En la actualidad, la energía derivada de la biomasa suplanta un 6% de la energía mundial total anual de consumo primaria y ~75% de la energía derivada de fuentes alternativas [1, 2].

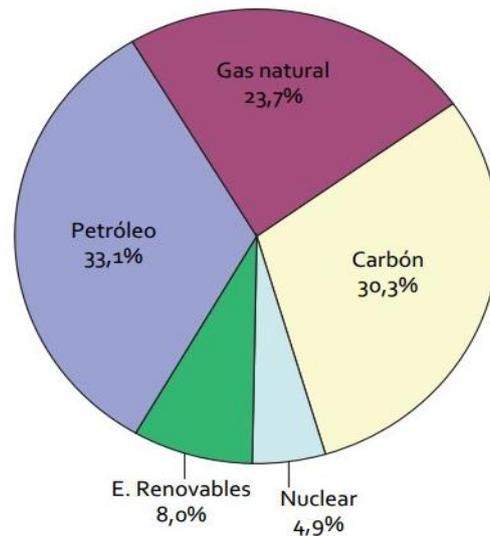


Figura I-01. Matriz de consumo energético mundial

Fuente: BP Statistical Review of World Energy Junio 2016

Actualmente, solo el 2 % de la energía obtenida a partir de biomasa es utilizada en el sector de transporte mientras que el resto es en general para uso doméstico [3, 4]. Los combustibles para transporte derivados de biomasa (por ejemplo: biofuels) se producen utilizando materias primas de cultivos agrícolas convencionales (primera-generación), cultivos lignocelulósicos y desechos agrícolas (segunda-generación) u organismos microscópicos (tercera-generación) [5]. Las materias primas de biomasa se clasifican de acuerdo al tipo de materiales utilizados para su obtención como también de acuerdo a los procesos de transformación.

I.2.2. Biomasa de primera generación

La biomasa de primera generación consiste en una materia prima alimenticia proveniente del sector agricultor como por ejemplo maíz, trigo, caña de azúcar y semillas oleaginosas. Esta materia prima básica generalmente se cosecha con un alto contenido de carbohidratos y/o aceite, y se transforman en combustibles como el biodiesel (bio-ésteres), alcoholes y biogás (mezclas de CH₄ y CO₂). Los cultivos convencionales se encuentran disponibles en grandes cantidades ya que se producen en gran escala para el consumo humano y animal. Actualmente, los cultivos comestibles más populares explotados para la producción de biocombustibles son: caña de azúcar

(en Brasil para bioetanol), maíz (en Estados Unidos para bioetanol), colza (en varias naciones Europeas para biodiesel) y soja (en Argentina y Brasil para biodiesel) [6].

I.2.3. Biomasa de segunda generación

A medida que la demanda de energía renovable se incrementa exponencialmente, la producción de materia prima de primera generación se vuelve limitada ya que se necesitan grandes superficies en zonas tropicales y templadas para su cultivo o más bien monocultivo, con el consecuente desmonte de cultivos herbáceos de estas regiones. Por otra parte, la directa competencia de los biocombustibles con el alimento humano y animal resulta en un aumento significativo de los precios de estos cultivos (o más bien de los alimentos provenientes de ellos). Los “feedstock” de segunda generación son no comestibles comprendiendo materias primas derivadas de biomasa lingocelulósica y desechos o desperdicios de cultivos de procesos agrícolas y forestales [7]. Estas materias primas son más convenientes para la producción de combustibles ya que su utilización no impacta en la industria alimenticia. En concordancia, la biomasa de segunda generación puede ser cultivada en gran escala con el único propósito de producir energía. Sin embargo, los procesos de conversión (por ejemplo: conversión termoquímica y conversión bioquímica) son mucho más complejos y sofisticados debido a la naturaleza de la biomasa celulósica, asociada a su composición con complejos polisacáridos, como lo es la celulosa, hemicelulosa y lignina.

En conclusión, debido a este cuello de botella en el esquema productivo, los feedstock de segunda generación no poseen un costo competitivo con los combustibles fósiles existentes. Hasta la fecha, los cultivos energéticos de mayor interés son: las hierbas perennes (como el pasto varilla y *Miscanthus*) y los cultivos energéticos leñosos (como polares, sauces y eucaliptos) [8, 9].

I.2.4. Biomasa de tercera generación

Mientras que actualmente se estudia una alta variedad de colonias de bacterias fermentativas y fotosintéticas y de algas como biocatalizadores, también son reconocidos como excelentes feedstock, constituyendo los feedstock de tercera generación, principalmente por su alto contenido en aceite/lípidos, hidratos de carbono o proteínas. En comparación con los feedstock de primera y segunda generación, estas

células microbianas se pueden obtener con altos rendimientos en bioreactores sin el requerimiento de tierras de cultivo e insumos agrícolas (por ejemplo, fertilizantes, agua y pesticidas) [10, 11]. Se estima que en un futuro las microalgas pueden producir 10-300 veces más aceite (usado para la producción de biodiesel) que los cultivos convencionales y dedicados a la producción de energía [10].

I.2.5. Preocupaciones ambientales del uso de biomasa

Aunque la aplicación de biocombustibles, en principio, puede mitigar el impacto ambiental asociado al uso de combustibles fósiles, varios estudios indican que el cultivo a gran escala para abastecer la demanda de combustibles puede producir daños irreparables al medio ambiente.

De manera que si se quisiera abarcar la demanda total con biocombustibles, la estrategia sería la de implementar un aumento significativo en la producción de la agricultura, lo que acarrearía, por ejemplo, los siguientes impactos ambientales:

- pérdida de biodiversidad
- introducción de semillas transgénicas las cuales son altamente invasivas
- liberación de agro-contaminantes (pesticidas, herbicidas y fertilizantes) en sistemas acuáticos
- incremento en las emisiones globales de NO_x [12-17]

En primer lugar y ante todo, la demanda de tierras para producir cultivos con fines energéticos no puede desplazar el cultivo para fines alimenticios. Por otra parte, la introducción de monocultivos puede afectar el eco-equilibrio existente de ciertas regiones, especialmente si esas semillas con fines energéticos son invasivas y/o transgénicas. Sumado a que, sin una gestión adecuada de nutrientes, los monocultivos pueden agotar en el lapso de pocos años los nutrientes esenciales del suelo [12-17]. Algunos de los problemas asociados con el monocultivo pueden ser mitigados a través de innovaciones agrotécnicas para la mejora de prácticas agrícolas. Por ejemplo, la competencia con los cultivos alimentarios se pueden evitar con la producción de ciertos cultivos energéticos de segunda generación con bajas demandas de agroquímicos en tierras marginales [17]. Otra estrategia que carece de competencia por la tierra es el cultivo a gran escala de microalgas en estanques abiertos y canales. Además, las

microalgas pueden cultivarse en aguas residuales contaminadas para eliminar los contaminantes ambientales [18, 19]. Los biocombustibles son cuestionados ya que no quedan claros sus reales beneficios para el medio ambiente. Existen estudios [20] que sugieren que el uso de bioetanol producido a partir de cultivos de biomasa de primera generación puede generar la misma cantidad de emisiones gaseosas de efecto invernadero o hasta mayor que el uso de gasolina. Sin embargo, el bioetanol y otros biocombustibles derivados de materias primas celulósicas de segunda generación pueden reducir potencialmente las emisiones de gases de efecto invernadero en un 85 %. Por ejemplo, el uso de residuos de cultivos podría reducir las emisiones gaseosas de efecto invernadero en un 50 % [21]. Según estudios recientes [15], el uso de biodiesel puede disminuir las emisiones de NO_x en un 10%, las de CO₂ en un 45%, las de hidrocarburos en un 65%, y óxidos de sulfuro en un 100%.

A pesar de esta situación preocupante desde el punto de vista ambiental, no deberían considerarse a los biocombustibles como el fin en sí mismo, sino como un escalón fundamental para avanzar hacia la próxima generación en donde la energía renovable sea predominante en la matriz energética mundial.

I.3. Valorización del glicerol como producto de biomasa

Dentro de las materias primas provenientes de biomasa de primera generación se encuentra el glicerol. La principal fuente de obtención es de la corriente de residuos procedente de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales para la producción de biodiesel. Estos residuos contienen glicerol en agua en altas concentraciones (por ejemplo, 80% p/p), y de esta manera la venta de soluciones de residuos de biodiesel puede reducir los costos de producción del mismo. El glicerol también puede ser producido a partir de biomasa de segunda generación: por fermentación de azúcares como la glucosa, ya sea directamente o como un subproducto de la conversión industrial de la lignocelulosa en etanol. Aunque la fermentación de la glucosa produzca etanol en concentraciones de alrededor del 5% en peso en agua, puede llevarse a cabo para producir glicerol en concentraciones de al menos 25% en peso [22]. Otra fuente de obtención del glicerol natural deriva de la reacción de saponificación e hidrólisis de plantas oleoquímicas en la manufactura de jabones, mientras que el glicerol sintético deriva de la oxidación y cloración del propileno [23]. Además el glicerol

también se puede obtener a partir de la fermentación microbiana [24] aunque su escala de producción es muy pequeña.

El glicerol se utiliza directamente en grado puro en varios mercados debido a sus extraordinarias cualidades, lo que da lugar a una gran cantidad de aplicaciones, con más de 1500 usos en distintos sectores, tales como:

1. Sector alimentario, que es el que más lo consume (con casi un 24%) y que además continúa presentando un crecimiento constante año tras año (cercano al 4%). En este sector se utiliza principalmente como conservante de productos, dada su habilidad para absorber la humedad del ambiente, y también tiene uso como aditivo (fuente de carbohidratos) o endulzante. Además, y debido a que es inocuo para el ser humano, se suele utilizar en la industria alimenticia como lubricante en los equipos de la línea de fabricación
2. Sector farmacéutico, a la par que el alimentario (con un porcentaje próximo al 24%), en este sector se utiliza principalmente como agente edulcorante y aditivo, mayoritariamente en productos como pastas de dientes (sector que consume prácticamente el 80%), o como lubricante o plastificante en diversos productos
3. Sector de la industria cosmética, con un consumo también muy elevado (próximo al 23%) donde el glicerol se utiliza dadas sus propiedades emolientes y su capacidad de absorber el agua
4. Sector tabaquero, con un consumo sobre el total del 11%, donde se utiliza como humectante en el propio proceso de tratamiento de las hojas, como aditivo del tabaco o incluso como tratamiento del papel de lijar, al que proporciona plasticidad para su manejo

El glicerol además se emplea como materia prima en otros procesos como en la fabricación de espumas de poliuretano, resinas, plásticos, pinturas, explosivos, curtiembre, y más recientemente como sustituto de glicoles en anticongelantes, etc.

Respecto al glicerol crudo, éste posee un precio más estable y es menos del tercio del costo del glicerol puro [25]. Se han desarrollado técnicas de purificación como filtración, microfiltración y ultrafiltración utilizando membranas de polímeros orgánicos, destilación simple, destilación al vacío, tratamientos físicos y químicos, y técnicas de adsorción por intercambio iónico. Finalmente es posible conseguir el glicerol altamente purificado combinando dos o más de estas técnicas [26]. Sin

embargo, los tratamientos “downstream” como la destilación para refinar el crudo de glicerol son caros, especialmente para plantas de biodiesel de baja escala.

Respecto a su utilización como combustible, el glicerol no puede ser quemado directamente ya que polimeriza a altas temperaturas y produce por combustión incompleta acroleína, la cual es altamente tóxica. Por esto las aplicaciones directas del glicerol crudo son escasas, por lo que actualmente es común eliminar o almacenar el exceso de glicerol crudo en los procesos de obtención de biodiesel [25]. La acumulación del glicerol crudo no solo frena el desarrollo de la industria del biodiesel, sino que además crea problemas económicos y ambientales. Con el aumento de la producción de biodiesel, el glicerol se enfrenta a un reto de investigación y desarrollo. Por ello, se deben buscar nuevas salidas y aplicaciones al producto final o bien encontrar nuevas aplicaciones en las que se utilice glicerol como materia prima química [27].

I.4. Principales vías de valorización del glicerol. Antecedentes

El glicerol se utiliza como materia prima para obtener productos de mayor valor agregado. Las posibilidades de transformación química del glicerol son múltiples por reacciones como la carboxilación, la oxidación o la deshidratación de este compuesto.

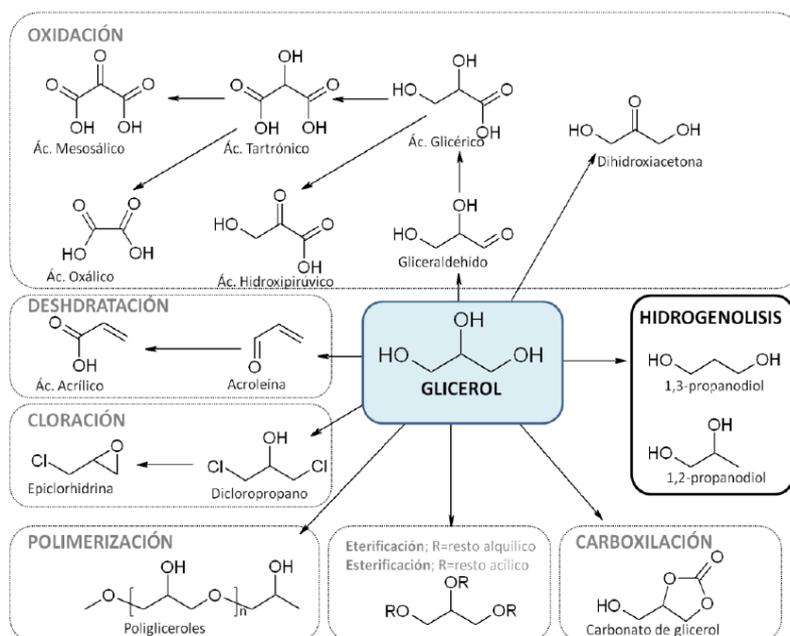


Figura I-02. Vías de valorización del glicerol

De esta forma ya existen procesos, con sus correspondientes patentes, para producir entre otros:

- Metanol a partir de la hidrogenólisis catalítica del glicerol, con aplicaciones prácticas en multitud de operaciones en la industria química y petroquímica
- Ácido oxálico mediante la oxidación del glicerol con ácido nítrico, usado principalmente como agente quelante
- Ácido acrílico mediante oxidación catalítica, muy utilizado para pinturas, adhesivos y recubrimientos
- Propanol mediante reducción por hidrogenación catalítica del glicerol, que podría utilizarse tanto en la industria química o incluso recircularse al propio proceso de obtención de biodiesel
- Aditivos oxigenados (GTBE) para combustibles diesel, mediante procesos de eterificación

También existen procesos de transformación biológica del glicerol (conocidos como bioprocesos) que, al igual que ocurre en el caso de la generación del biogás, podrían utilizar el glicerol como sustrato o co-sustrato para generar, mediante digestión, ácidos grasos esenciales, propilenglicol, etanol, etc.

El glicerol está convirtiéndose poco a poco en una plataforma para la generación de nuevos compuestos e incluso nuevas soluciones energéticas, como las que se mencionan a continuación:

I.4.1. Oxidación selectiva

De la oxidación del glicerol se puede obtener un gran número de productos tales como la dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrónico y ácido láctico [28-32]. Estos productos son de valioso interés ya que se pueden utilizar como compuestos intermedios en la síntesis de productos de química fina y de nuevos polímeros [33], además de su uso como agentes quelantes.

En la oxidación del glicerol, la distribución de los productos depende de la selectividad que posea el catalizador para activar el grupo hidroxilo primario o secundario de la molécula y de las condiciones de reacción. Al oxidarse el grupo secundario hidroxilo del glicerol, se forma la di-hidroxiacetona. Este producto, además de su utilización en

cosméticos, también tiene otras aplicaciones como monómero principal en la producción de biomateriales poliméricos. Al oxidarse el grupo hidroxilo primario del glicerol se forma gliceraldehído. La oxidación adicional de este producto produce ácidos carboxílicos empleados como polímeros o emulsionantes biodegradables [34]. Carrettin y col. [35] obtuvieron 100% de selectividad a ácido glicérico de la oxidación del 56 % de conversión de glicerol empleando catalizadores de Au/C a 50 °C, 30 bar presión de O₂ y una relación molar de glicerol/NaOH igual a 1. Bajo las mismas condiciones, Chinchilla y col. [36] reportaron que el glicerol se oxida a ácido glicérico con un rendimiento del 76 %, con 100 % de conversión para catalizadores de Ru-Au/Ce-Zr-O.

I.4.2. Deshidratación

De la deshidratación del glicerol se puede obtener acroleína o bien hidroxiacetona (acetol) dependiendo del proceso utilizado. Los catalizadores ácidos son eficaces en la producción de acroleína [37, 38] mientras que el cobre cataliza selectivamente la deshidratación del glicerol en hidroxiacetona [39]. El acetol forma parte del principio activo básico del que se componen todas las cremas solares bronceadoras. La acroleína obtenida por este medio puede reemplazar la producción a partir de la vía no renovable de oxidación del propileno (derivado del petróleo). Para obtener acroleína a partir de la deshidratación del glicerol, en fase líquida o en fase gas, se emplean catalizadores heterogéneos como zeolitas y alúminas. La acroleína también es un intermediario importante en la producción del ácido acrílico y sus ésteres, y en la obtención de polímeros superabsorbentes o detergentes [33].

Tsukuda y col. [40] investigaron la producción de acroleína a partir de la deshidratación en fase vapor del glicerol sobre catalizadores heteropoliácidos soportados en sílice. En su estudio lograron alcanzar una selectividad a acroleína del 85% a 275 °C y a 1 bar de presión. Corma y col. [37] obtuvieron acroleína como producto principal mediante reacción en fase gaseosa del glicerol, con zeolitas como catalizadores, en un reactor de lecho fluidizado. En el trabajo realizado por Sato y col. [39] el reformado en fase vapor de trioles y dioles sobre catalizadores de cobre impregnados en diferentes soportes mostró que el cobre es un metal eficaz en la deshidratación del glicerol para producir hidroxiacetona a 250 °C y presión atmosférica.

I.4.3. Esterificación

La esterificación del glicerol produce poligliceroles y ésteres de poligliceroles. En la actualidad estos productos se utilizan como tensioactivos biodegradables, lubricantes, cosméticos y aditivos en los alimentos, además forman parte del metacrilato y se utilizan para tratamientos en la madera para mejorar su estabilidad. Los poligliceroles y los ésteres de poligliceroles se obtienen a partir de la oligomerización del glicerol y la esterificación o transesterificación de los oligómeros con ácidos grasos o ésteres de metilo, en el cual las unidades de glicerol se van uniendo a través de sus grupos hidroxilo primarios. Las reacciones se realizan en presencia de catalizadores, los catalizadores homogéneos pueden producir oligómeros principalmente lineales, mientras que con los catalizadores heterogéneos predominan los oligómeros ramificados [33, 41].

I.4.4. Hidrogenólisis

Se ha demostrado que por hidrogenólisis selectiva del glicerol en presencia de catalizadores metálicos y de hidrógeno se obtiene 1,2-propanodiol y/o 1,3-propanodiol, productos de partida para la fabricación de polímeros, o etilenglicol. El 1,3-propanodiol es un producto químico de alto valor que se utiliza principalmente en fibras de poliéster, policarbonatos, poliuretanos y recubrimientos. El 1,2-propanodiol se usa en la fabricación de resinas de poliéster, detergentes líquidos, productos farmacéuticos, aditivo en cosméticos, sabores y fragancias, pinturas, como fluido hidráulico, lubricante o agente anticongelante, como producto de partida para disolventes, emulsionantes y plastificantes.

Desde un punto de vista netamente comercial, la conversión de glicerol a 1,2-propanodiol o propilenglicol (PG) resulta un descubrimiento de suma importancia para la nueva química del glicerol. El propilenglicol es un commodity químico tradicionalmente obtenido a partir del óxido de propileno. Por lo que la fuerte dependencia con el petróleo crudo ha causado inestabilidad en su precio y en la oferta. La disponibilidad y abundancia de bioglicerol de menor costo podría solucionar este inconveniente.

La hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol ha sido reportada utilizando varios catalizadores a base de metales de transición, tales como Ru, Pt, Cu, Ni [42-48], y sistemas bimetálicos de Pt-Ru, Ru-Re, etc [49-51]. Se ha reportado que la actividad del

Ru es mayor pero con menor selectividad que el Pt. En el caso de catalizadores bimetalicos de Ru-Re se encontró un efecto promotor del Re sobre la actividad del catalizador, si bien la selectividad fue similar al catalizador monometálico de Ru.

Existen diferentes vías para efectuar el proceso de hidrogenólisis del glicerol hacia el producto 1,2-propanodiol. Montassier y col. [52] lo estudiaron bajo flujo de H₂, a 260 °C, empleando catalizadores Cu-Raney, Ru, Rh e Ir. Observaron que en presencia del catalizador Cu-Raney el principal producto de reacción es el 1,2-propanodiol, mostrando una actividad hidrogenolítica pobre hacia los enlaces C-C, pero siendo un catalizador eficaz para la hidrogenación y deshidrogenación de los enlaces C-O.

Por otro lado, la hidrogenólisis del glicerol sobre catalizadores heterogéneos en flujo de H₂ a 180 °C fue investigada por Chaminad y col. [53]. Estos autores emplearon catalizadores basados en Cu, Pd y Rh soportados en ZnO, carbono y alúmina utilizando diferentes disolventes (agua, sulfolano y dioxanos). Además, añadieron un aditivo (ácido tungstico, H₂WO₄) que modifica y mejora la selectividad. Obtuvieron como resultado el 100% de selectividad a 1,2-propanodiol usando como disolvente agua en presencia del catalizador CuO/ZnO. También, Dasari y col. [54] emplearon el proceso de hidrogenólisis a partir de una disolución concentrada de glicerol. El catalizador más eficaz fue el cromito de cobre, produciendo un 73% de 1,2-propanodiol en condiciones moderadas de reacción (flujo de H₂ a 14 bar de presión y 200 °C de temperatura). Los autores propusieron un mecanismo de reacción en dos etapas. La primera etapa implica la formación de la hidroxiacetona por deshidratación del glicerol llevada a cabo a presión atmosférica, mientras que en la segunda etapa ocurre la hidrogenación de la hidroxiacetona, la cual requiere de una presión parcial de hidrógeno.

Debdut y col. [55] reportaron, en 2010, la hidrogenólisis en fase acuosa del glicerol a 1,2-propanodiol empleando un catalizador mezcla 5 %p/p Ru/Al₂O₃ y 5 %p/p Pt/Al₂O₃ en cantidades variables, sin agregado externo de hidrógeno, debido a que se utiliza el hidrógeno generado in-situ por reformado en fase líquida del glicerol. Luego de 6 horas de reacción en modo batch, se observó que la mezcla de catalizadores de Ru y Pt, a 220 °C, permitió obtener mejor rendimiento a 1,2-propanodiol que con los catalizadores individuales de Pt y Ru. En idénticas condiciones de funcionamiento, una experiencia de hidrogenólisis de glicerol en presencia de H₂ (41 bar), mostró una menor selectividad a 1,2-propanodiol (31,9%) que sin el agregado de H₂ (47,2%). Con la adición externa de hidrógeno, la disponibilidad de hidrógeno en exceso promueve la transformación de CO

y CO₂ en metano y otros alcanos, lo que afectan negativamente a la selectividad a 1,2-propanodiol.

Guo y col. [56] sintetizaron catalizadores de Cu soportados para la obtención de propanodiol. Entre los catalizadores de Cu soportados sobre γ -Al₂O₃, zeolita HY, zeolita 13X, zeolita HZSM-5 y zeolita Hb, el de mejor performance fue el Cu/ γ -Al₂O₃. A diferencia que la mayoría de los metales preciosos, se suprimió completamente el anclaje y ruptura de enlaces C–C sobre los catalizadores Cu/ γ -Al₂O₃ sin sacrificar la conversión del glicerol. Las condiciones moderadas de reacción fueron: 220 °C, 15 bar de presión inicial de H₂, 10 h de reacción y una relación molar Cu/glicerol= 3:100.

Dasari y col. [57] estudiaron la hidrogenólisis del glicerol utilizando catalizadores de níquel, paladio, platino, cobre o cromito de cobre soportados sobre C, alúmina y sílice-alúmina, evaluando el efecto de la temperatura, presión de hidrógeno, contenido inicial de agua, tipo de catalizador, temperatura de reducción de catalizador y cantidad del mismo. A temperatura por encima de los 200 °C y presiones de hidrógeno de 13,8 bar, observaron una disminución en la selectividad a propilenglicol debido a la hidrogenólisis del mismo. Mientras que obtuvieron una alta selectividad y buenas conversiones a temperaturas de 200 °C y presiones de H₂ de 13,8 bar, observaron que con la disminución del contenido de agua en la alimentación aumentó el rendimiento de PG. Propusieron y validaron el camino de reacción a través del intermediario acetol. Entre todos los catalizadores estudiados el más efectivo fue el catalizador de cromito de cobre. La selectividad a PG obtenida en condiciones medias de reacción fue mayor al 73%.

Sin embargo, en la obtención del 1,3-propanodiol los catalizadores heterogéneos no son muy selectivos. Los sistemas más notorios para convertir el glicerol a 1,3-propanodiol son los catalizadores homogéneos como el complejo [Rh (CO)₂ (acuo.)] que conduce a una conversión selectiva del 21% a 1,3-propanodiol a temperatura ambiente y presión atmosférica, así como algunos biocatalizadores. Algunas enzimas y microorganismos pueden convertir el glicerol en 3-hidroxiopropanal mediante una reacción enzimática en un solo paso, a temperatura ambiente y presión atmosférica, con rendimientos del 85% de manera altamente selectiva [58].

I.4.5. Obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis

El hidrógeno se considera un combustible limpio y eficiente, que produce un mínimo de emisiones cuando se quema directamente o en combinación con combustibles de hidrocarburos. Éste, además, puede ser utilizado en celdas de combustible de manera de generar energía con H₂O como principal subproducto. Mientras el uso del hidrógeno en celdas de combustible tiene bajo impacto ambiental, no ocurre lo mismo con los procesos de generación de hidrógeno, en especial cuando se utilizan procesos de reformado con vapor o “steam reforming” de hidrocarburos fósiles. El beneficio de generar hidrógeno se plantea cuando se utilizan fuentes renovables y con un requerimiento energético bajo. En el caso de esta tesis se estudiará la obtención de H₂ a partir de glicerol como fuente renovable.

Aunque existen experiencias ya realizadas de cogeneración de combustible mediante combustión directa de glicerol, este tipo de prácticas están siendo actualmente abandonadas debido a los problemas técnicos que supone su combustión, que debe realizarse con temperaturas de llama de unos 1000 °C y tiempos de residencia de unos 5 segundos para evitar la generación de acroleína. Como alternativa más rentable está surgiendo, en los últimos años, los procesos termoquímicos utilizados para la oxidación del glicerol a altas temperaturas generando así combustibles que pueden utilizarse en la generación energética (ya sea mediante gasificación o pirólisis). En concreto, la gasificación del glicerol parece ser una alternativa bastante viable para su valorización energética, especialmente cuando se produce con vapor de agua o agua supercrítica, aunque estos procesos actualmente están todavía en fase de estudio y desarrollo.

También ha sido reportado en la literatura el tratamiento hidrotérmico de biomasa y compuestos relacionados, como una posible tecnología para la producción de hidrógeno. Sin embargo, la conversión de biomasa a hidrógeno representa un desafío debido a la menor velocidad de producción de H₂ y a la complejidad del proceso si se lo compara con el reformador de gas natural. La conversión de biomasa a hidrógeno es un proceso que requiere de varias etapas. Primero resultan necesarias etapas de extracción y obtención de una corriente acuosa de compuestos oxigenados o carbohidratos a partir de la biomasa. Posteriormente, esta corriente constituirá la alimentación para la reformación que permitirá producir H₂, CO₂, CO y/o alcanos. El rendimiento a H₂, la presencia de CO₂ o CO en la corriente, y la formación de CH₄ u otros alcanos, dependerá fundamentalmente de cómo se conduce la reacción de reformado y del

catalizador utilizado. El desarrollo de un proceso eficiente de reformación es indispensable si se pretende que el proceso global sea factible.

Los carbohidratos y los polioles (como glicerol, etilenglicol, sorbitol, etc.) pueden convertirse en H₂, CO₂ y/o alcanos, en el proceso de reformado con agua, utilizando catalizadores metálicos heterogéneos a temperaturas próximas a 250 °C para la reacción en fase líquida, mientras que las reacciones en fase vapor requieren temperaturas mayores a 350 °C. Aun así, estos niveles térmicos son notablemente inferiores a las temperaturas cercanas a 800 °C requeridas por los reformadores convencionales de gas natural.

En 2002, el grupo de investigación del profesor Dumesic (Cortright y col. [59]) informó por primera vez el reformado en fase líquida (APR) de compuestos oxigenados que fueron elegidos como modelo de biomasa, demostrando la capacidad de producción de hidrógeno en un reactor de flujo a temperaturas (~ 225 °C) muy inferiores a las requeridas para la pirólisis o gasificación.

Reformado con agua en fase líquida

I.4.5.1. Estudios con catalizadores monometálicos

El proceso de reformado en fase líquida de compuestos oxigenados fue estudiado, como se mencionó, en un comienzo por Cortright y col. [59]. Estos autores emplearon catalizadores 3 %p/p Pt/Al₂O₃ a 225 y 265 °C y presiones de 29 y 53 bar, respectivamente, utilizando varias moléculas modelo como reactivo. Los autores encontraron que este catalizador fue activo en la reacción de reformado en fase líquida con una selectividad a H₂ en el orden: Metanol > Etilenglicol > Glicerol > Sorbitol > Glucosa. Menores temperaturas de operación resultaron en mayores selectividades a H₂, a costa de menores conversiones. La selectividad para la producción de alcanos siguió una tendencia opuesta a la selectividad de producción de H₂. Obtuvieron una baja concentración de CO, en el orden de las ppm.

En el 2003, Davda y col. [60] testearon el grupo VIII de metales sobre sílice como soporte. La reacción de reformado se llevó a cabo con etilenglicol a 22 bar, 210 °C y 225 °C. Ni, Pd, Pt, Ru y Rh exhibieron actividad catalítica. Ir presentó muy baja selectividad en las condiciones de trabajo. Ni y Ru presentaron altas velocidades de producción de CO₂, sin embargo la selectividad a H₂ fue baja y exhibieron

desactivación con el tiempo de operación. Pt presentó una buena estabilidad en las experiencias a temperaturas más altas, pero Rh y Pd exhibieron las mejores estabilidades. Además, indicaron que Rh presentó bajas selectividad a H₂ y baja actividad. Pt y Pd presentaron selectividades mayores, pero el Pt mostró una mayor actividad catalítica que el Pd. Por otra parte, los autores destacaron que el Ni experimentó la mayor desactivación.

En otro de sus trabajos [61] realizaron el reformado en fase líquida de metanol y etilenglicol sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ a 210 y 225 °C. Obtuvieron una mayor producción de hidrógeno a partir del metanol en comparación con el etilenglicol, debido a que los productos líquidos producidos a partir del etilenglicol cubren la superficie y desactivan los catalizadores.

En el 2003, Shabaker y col. [62] realizaron un estudio con catalizadores de Pt sobre distintos soportes, en condiciones de 210 °C y 225 °C, presiones de 22,4 y 29,3 bar, respectivamente, y 10% p/p de etilenglicol. Los autores observaron una buena estabilidad, excepto para SiO₂ y CeO₂. El orden de los catalizadores soportados respecto a la producción de hidrógeno fue: PtTiO₂ > PtAl₂O₃, Ptcarbón, Pt-black > PtSiO₂-Al₂O₃, PtZrO₂ > PtCeO₂, PtZnO, PtSiO₂. Los catalizadores de Pt con soportes Al₂O₃ y ZrO₂ fueron activos para el reformado y selectivos para la producción de hidrógeno, mientras que Pt/carbón, Pt/TiO₂, Pt/SiO₂-Al₂O₃ y Pt-black fueron activos en la producción de alcanos y otros subproductos líquidos, siendo el soporte carbonoso el que presentó la mayor selectividad a alcanos gaseosos.

Posteriormente el grupo de Dumesic [63] realizó experiencias de reformado en fase líquida, empleando soluciones acuosas al 10 %p/p de sorbitol y glucosa, a 265 °C y 52,4 bar sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃. Los ensayos permitieron obtener alta conversión de productos gaseosos. Para la glucosa, la selectividad a H₂ fue de 10-13 %, mientras para el sorbitol la selectividad a H₂ fue mucho mayor, aproximadamente 60 %. Tanksale y col. [64] estudiaron el reformado en fase líquida de productos directos de la biomasa (azúcares), analizando el efecto de la variación en la alimentación, temperatura y tipo de catalizador. Además, los autores discutieron el efecto del coque depositado durante el reformado. Para el estudio utilizaron catalizadores preparados por impregnación húmeda y por el método de co-síntesis: Pt/γ-Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeAl, Pt/γ-Al₂O₃ (comercial), Ni/g-Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/CeAl (soporte obtenido por la técnica de sol gel (relación molar Ce:Al de 1:500)). La alimentación que utilizaron fue etilenglicol, glucosa, fructuosa, sacarosa y una mezcla de glucosa y fructuosa. Todas las

soluciones fueron al 20 % p/p de carbohidratos en agua. El reactor fue un reactor discontinuo. La reacción se llevó a cabo a 185, 200 y 220 °C a 27,6 bar. El tiempo de reacción fue de 8 a 10 h. Los autores encontraron que la velocidad de formación de hidrógeno dependió del metal utilizado como catalizador encontrándose un orden en la actividad de $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$. Respecto a los soportes utilizados el orden de actividad encontrado fue: $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{ZrO}_2 > \text{Pt}/\text{CeAl}$. Esto pudo deberse al orden de su acidez bronsted: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{CeAl}$. A temperaturas de 220 °C el reformado de glucosa mostró desactivación luego de 3 horas (disminución de velocidad de formación de hidrógeno), lo que pudo deberse a la formación de intermediarios tales como éteres aromáticos y éteres que no toman parte en las reacciones de reformado por la presencia de enlaces C-O en sus moléculas. Menores temperaturas en el reformado de glucosa produjeron alcoholes y ácidos (C1-C4) como intermediarios que son mucho más selectivos para la formación de hidrógeno. La naturaleza del coque depositado fue de tipo amorfo y también levemente cristalino. Identificando la fuente de los diferentes tipos de carbones, les fue posible minimizar la deposición, inhibiendo las reacciones de formación de carbón. Un resultado interesante fue que para el catalizador preparado por co-síntesis, antes de la reacción el soporte no presenta la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que el catalizador post reacción sí la evidencia. Este cambio en la fase de la alúmina pudo deberse al efecto del agua a altas temperaturas y presiones. Los autores vieron por imágenes SEM de los catalizadores $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnado que el carbón depositado luego de la reacción con glucosa o etilenglicol es de distinta morfología.

Luo y col. [65] estudiaron el efecto de la carga de Pt. Compararon cuatro porcentajes diferentes de Pt en el APR de glicerol en condiciones 220 °C, 25 bar de presión y 5 % p/p de glicerol. El rendimiento a H_2 y conversión de C a gas, para distintas cargas metálicas, fue en el orden: 0,9 %p/p > 0,6 %p/p ~ 1,2 %p/p > 0,3 %p/p de Pt. Sin embargo, todos los catalizadores mostraron similar selectividad a H_2 y CH_4 , de 70 % y 30 % respectivamente, así como también similar relación H_2/CO_2 . La producción de metano es acompañada por una disminución de la producción de H_2 . De los análisis termodinámicos, estos autores concluyeron que cuanto más cerca sea la presión de trabajo a la presión de saturación del agua, menor es el nivel de CO producido. Las condiciones de 220 °C y 25 bar fueron las más adecuadas para el reformado en fase líquida. Con una concentración mayor de glicerol en la alimentación, se puede producir un menor rendimiento a hidrógeno pero una mayor selectividad. Cambiando el LHSV

no se modificó la desactivación del catalizador significativamente, pero menores valores pueden facilitar la conversión de glicerol a hidrógeno. Con menores LHSV, la relación H_2/CO_2 es más cercana al valor teórico de 2,33.

Lehnert y Claus [66] estudiaron diferentes propiedades de los catalizadores de Pt, así como el tamaño de la partícula del metal o soporte. La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo utilizando una concentración 10 %p/p de glicerol. El reactor se presurizó con Argón a 20 bar y la temperatura se fijó en 250 °C. Los catalizadores preparados a partir de distintos precursores mostraron actividades y selectividades a hidrógeno similares. La conversión del glicerol fue de un 45 %, la selectividad a hidrógeno fue de 85 % mientras que la composición molar fue de CO (0,2 %molar), CO_2 (32 %molar) y metano (3,2 %molar). En todos los experimentos con catalizadores de distintos tamaños de partículas (1,6-3,2 nm) observaron una conversión a gas de 20%. Con el aumento del tamaño de partículas de Pt notaron un aumento en la selectividad a hidrógeno. Los autores compararon los soportes: Catapal B, Puralox®, una mezcla de fases γ -, δ - y θ - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3 . El catalizador soportado en Puralox® dió la mayor actividad catalítica. La selectividad se mantuvo constante en 85 % en todas las experiencias. Se compararon catalizadores 1, 3, 5 y 10 % p/p de Pt. La mayor velocidad de producción de hidrógeno fue observada para el catalizador con 10 % de Pt, debido a que los tamaños de partículas se incrementan con los porcentajes más altos de metal.

Murata y col. [67] estudiaron catalizadores 5 %p/p Pt sobre soportes ácidos tales como H-ZSM5, H-Mordenite, γ - Al_2O_3 , USY y Beta, para producir alcanos en presencia de H_2 . Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch por 12 h a 270 °C y 20 bar de presión inicial de $H_2/N_2=90:10$. Los resultados indicaron que el catalizador Pt/H-ZSM5 (Si/ $Al_2=29$) resultó muy activo para el reformado del glicerol. La conversión a productos gaseosos fue 80,2 % con una selectividad a propano de 35,4 %. Otros productos fueron etano y CO_2 y en menor cantidades CH_4 , hidrocarburos C_4-C_7 y CO. El orden de producción de propano fue: H-ZSM5 > H-MOR > γ - Al_2O_3 > USY > Beta > SiO_2 .

Cruz y col. [68] estudiaron el reformado en fase líquida de etanol en un reactor Parr, utilizando 200 mL de solución 1 % de etanol, 100 mg. de catalizador y condiciones de temperatura entre 200 °C y 250°C con presiones entre 15 bar y 39 bar. Los catalizadores estudiados fueron a base de Ni con contenidos de 10, 20 y 30 % sobre hidrotalcitas modificadas con Mg-Al (HTLC). A 200 °C, el catalizador 10NiHTC exhibió la mejor

performance. Para todos los catalizadores, la selectividad a H₂ varió entre 60 y 75 %, y la selectividad a CO₂ entre 10-15%. El catalizador 20NiHTC presentó la mayor selectividad a H₂, 78 % luego de 25 h de tiempo de reacción a 230 °C. La selectividad a CH₄ es cercana a 12 %. La mayor selectividad a hidrogeno y la baja actividad para la metanación de los catalizadores a base de hidrotalcitas comparados a un catalizador impregnado pudo deberse a diferencias en la dispersión. Este efecto es similar a la adicción de Sn al Ni reportado por Shabaker y col. [69].

Wen y col. [70] analizaron el efecto del metal (Pt, Ni, Co y Cu) así también como el efecto del soporte (Al₂O₃, SiO₂, AC, MgO, HUSY y SAPO-11), sobre la actividad y estabilidad en la reacción de APR de glicerol. El reformado en fase líquida de 10 % p/p de glicerol se realizó en un reactor continuo a 230 °C y 32 bar por 4 h. Se observó que el rendimiento a hidrógeno decreció en el orden: Pt > Cu > Ni > Co. El catalizador Pt/Al₂O₃ no solo dio un alto rendimiento inicial a H₂ sino que también fue estable con el tiempo de reacción. Por el contrario, los catalizadores de Ni y Co mostraron una baja actividad inicial, y también exhibieron una importante desactivación con el tiempo. Se observó grandes cantidades de carbón en el catalizador de Ni y Co. Respecto de los diferentes soportes, se determinó que la actividad total se incrementa en el siguiente orden: SAPO-11 < AC < HUSY < SiO₂ < MgO < Al₂O₃. Se obtuvieron altas concentraciones molares de hidrógeno y bajas de alcanos sobre soportes básicos como el MgO, y altas concentraciones molares de alcanos sobre los soportes ácidos como HUSY y Al₂O₃ neutra. Los catalizadores soportados sobre Al₂O₃, SiO₂, AC, y HUSY fueron estables con el tiempo de reacción, sin embargo MgO y SAPO-11 mostraron una notable desactivación. Se encontraron altas concentraciones molares de alcanos sobre el soporte Al₂O₃, que fue atribuido a los sitios ácidos. Se observó la formación de una fase de MgCO₃ sobre el Pt/MgO durante la reacción, indicando la severa adsorción de CO₂ en las condiciones de reacción. Se encontraron trazas de carbón depositado sobre los soportes de todos los catalizadores excepto los soportados sobre MgO.

Wawrzetz y col. [71] estudiaron el APR del glicerol en agua con catalizadores bifuncionales de Pt/Al₂O₃. Los niveles de conversión fueron mantenidos entre 7 a 10%. La Influencia del tamaño de partícula se estudió con una solución 20 % p/p de glicerol, 225 °C y 29 bar. Los productos gaseosos formados principales fueron hidrógeno y dióxido de carbono con una baja concentración de alcanos (C₁-C₃) y CO. Los productos líquidos principales fueron: 1,2-propilenglicol, hidroxiacetona, 1,2-etilenglicol y etanol. La conversión del glicerol varió muy poco con el tamaño de partícula, en cambio la

distribución de los productos se vio más afectada. La selectividad a reformado (manifestado por el H_2 y CO_2) disminuyó con el aumento de tamaño de partícula desde 35 % a 21%. El CO se incrementó con el aumento del tamaño de partícula en paralelo con la formación de alcanos livianos. Los autores estudiaron la influencia de la concentración de glicerol, la presión total y conversión con 3% p/p Pt/ Al_2O_3 a 225 °C y 29 bar de presión. Los valores de TOF ($mol/(mol^{Pt} * min)$) del glicerol y de los productos principales se incrementó con el aumento en la concentración de alimentación de glicerol. Respecto a la presión total del sistema, la conversión total del glicerol no se vio afectada, sin embargo la selectividad lo hizo drásticamente. La fracción de moléculas convertidas a H_2 y CO_2 disminuyó de 43 % a 26 bar a 12 % a 45 bar.

Menezes y col. publicaron en el 2010 [72] un trabajo que muestra el comportamiento de catalizadores de Pt (con 1,13 y 1,49 % p/p), en el reformado de glicerol evaluado con un reactor batch a 225 °C y presión autógena de 23 bar, con 100 mL de solución al 1 % p/p de glicerol y 3 horas de reacción. Utilizaron distintos soportes en base de óxidos como Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO y CeO_2 . Todos los catalizadores permiten obtener una fase de gas rica en hidrógeno. Sin embargo, una alta producción de hidrógeno y una baja concentración de hidrocarburos se logró sobre los catalizadores soportados en MgO y ZrO_2 . El alto carácter de donación de electrones del MgO indicó la influencia de la naturaleza del soporte en el rendimiento para el reformado de glicerol.

Tokarev y col. [73] estudiaron el reformado en fase acuosa sobre catalizadores 5 % p/p Pt/ Al_2O_3 a 225 °C, utilizando un reactor de flujo. El caudal de solución de alimentación fue de 0,1 mL/min. La presión interna fue mantenida a 29,3 bar, y el caudal de nitrógeno fue de 30 mL/min. Se utilizaron soluciones de sorbitol, etanol, glicerol, y mezclas de sorbitol-etanol y glicerol-etanol. El incremento en la formación de productos en fase líquida fue indicativo de la desactivación del catalizador. La razón principal de desactivación en el caso del sorbitol fue la formación de carbón. En el APR del etanol, observaron un 98,3% de conversión, con la siguiente distribución de productos expresada en fracción molar: $H_2=0,44$; $CO_2=0,22$; $CH_4=0,19$; $CO=0,10$. En la fase líquida analizada por HPLC, se observó solo etanol y ácido acético. En el APR del glicerol observaron una conversión casi completa (96,4%). Experimentalmente se obtuvo un menor contenido de H_2 respecto a lo esperado por estequiometría. En los productos líquidos se observaron ácido acético, hidroxiacetona, acetaldehído y etanol. En el APR del sorbitol se observó mayor cantidad de subproductos líquidos y una

relación H_2/CO_2 muy lejana a la esperada por estequiometría. Por el agregado de etanol al APR de glicerol y sorbitol no se ha observado la formación de ácido acético y acetaldehído. La explicación probable es que el etanol actúa como una trampa de aldehídos convirtiéndolos a hemiacetales y acetales, evitando la condensación de aldehídos a subproductos más pesados. Por este motivo, los autores recomiendan al etanol como un posible solvente para el proceso de APR de compuestos de fuentes renovables.

Wen y col. [74] estudiaron los siguientes catalizadores: 5 % p/p Pt/C, 5 % p/p Pd/C, 5 % Ir/C, 20 % Ni/C 20 % Co/C preparados por el método de reducción-precipitación con formaldehído. Utilizaron como materias primas algunos derivados de celulosa como algodón desgrasado, papel de filtro y celulosa microcristalina, además de glucosa y sorbitol. Los autores informaron que la selectividad y la producción de hidrógeno para el reformado de celulosa fue significativamente mayor que el reformado de la glucosa y comparable con el reformado de sorbitol. También se demostró que este proceso involucra la hidrólisis lenta de la celulosa a glucosa y el posterior reformado de la glucosa a H_2 (reacción rápida). La alta eficiencia para la producción de H_2 se atribuyó a la baja velocidad de hidrólisis de la celulosa, la que fue catalizada por la presencia de H^+ reversibles formados en el agua durante la reacción.

Manfro y col. [75] prepararon catalizadores de níquel soportados en CeO_2 y los evaluaron en el APR de glicerol en fase líquida. Se utilizaron tres metodologías diferentes de síntesis: impregnación húmeda, co-precipitación y combustión. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Batch con soluciones de 1 y 10 % p/p de glicerol, a temperaturas de 250 y 270 °C. Se alcanzó una conversión máxima de glicerol de 30 % utilizando el catalizador preparado por combustión, operando a 270 °C con solución 1 % de concentración de glicerol. En la fase gaseosa, la fracción molar de H_2 fue siempre mayor a 70 % y la formación de CH_4 fue pequeña (aprox. 1 %). El incremento de la concentración del glicerol produjo una disminución en la conversión y en la formación de H_2 . El catalizador preparado por combustión tiene la menor superficie específica, sin embargo, los cristallitos de Ni formados en la reducción son los más pequeños, indicando una buena dispersión metálica. El catalizador de Ni/ CeO_2 mostró un gran potencial para ser utilizado en el reformado en fase líquida de glicerol, con una buena actividad y una alta producción de hidrógeno, lo que puede ser relacionado con los pequeños tamaños de partícula de Ni. Se alcanzó una conversión máxima de glicerol utilizando una solución 1 % a 270 °C de reacción con una fracción

molar de H₂ mayor a 70 %. Este catalizador preparado sobre soporte de cerio presentó menor formación de metano que los catalizadores de bibliografía soportados sobre alúmina. Los catalizadores mostraron baja conversión de glicerol a 250 °C debido a la oxidación de los sitios activos de Ni y los depósitos de carbón.

Ozgun y Uysal [76] estudiaron catalizadores 1 % p/p Pt/Al₂O₃ en un reactor batch para investigar el efecto de la temperatura, y en un reactor continuo estudiaron el efecto de la relación del caudal de alimentación y la concentración de glicerol sobre el rendimiento a hidrógeno. De manera de estudiar el efecto de la temperatura utilizaron una concentración del 80 % p/p de glicerol (para simular la corriente de salida de glicerol del proceso de biodiesel), y temperaturas entre 160 y 280 °C. Observaron que a medida que aumenta la temperatura también aumentan los productos de reacción. Cuando se pasa de 160 °C a 280 °C el hidrógeno decrece de 71% a 44%, mientras que la concentración de CO₂ y otros hidrocarburos aumentan. Por encima de 230 °C se observan muchos productos de hidrocraqueo. La temperatura óptima para la producción de hidrógeno por APR fue de 230 °C. Para el estudio del efecto del caudal y la concentración de alimentación se utilizaron caudales de 0,01-0,5 mL/min y concentraciones entre 5 y 80 % p/p de glicerol. La mayor producción de gases se obtuvo con el menor caudal a todas las concentraciones. La producción de gases a un caudal fijo se incrementa con la disminución de concentración. Esto lo explican mediante la estequiometría de la reacción donde el exceso de agua beneficia la formación de productos. La composición de los gases se modifica con la concentración de glicerol de la alimentación. El contenido de metano y etano decrece con el aumento de la concentración de glicerol. Los hidrocarburos de mayor peso molecular fluctúan pero se ve un aumento a mayores concentraciones de glicerol. La velocidad máxima de producción de hidrógeno se obtuvo con caudales de 0,1 mL/min en la alimentación, lo que corresponde a un LHSV de 0,73 h⁻¹. Analizando diferentes concentraciones de glicerol se encontró que cuando la concentración es menor a 45 % p/p, es posible alcanzar una concentración de hidrógeno de 67 % en los productos gaseosos.

Ciftci y col. [77] estudiaron el APR de glicerol en un reactor continuo a 225 °C, presión total mantenida por flujo de N₂ de 29 bar, 20 % p/p de glicerol. WHSV= 4,2 h⁻¹. Los resultados se registraron a las 3, 5, 11 y 23 h. Los catalizadores utilizados fueron 1% p/p Pt sobre soportes Pt/SiO₂, Pt/ASA, Pt/γ-Al₂O₃, donde ASA: alúmina-sílice amorfa, ASA(y): % p/p de Al₂O₃ (concentración determinada por análisis ICP). Además, ASA(55) es un soporte comercial mientras que todos los demás fueron sintetizados por

deposición-precipitación homogénea de Al^{+3} sobre sílice, seguida de una calcinación a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los autores informaron que los productos principales en la fase gaseosa fueron H_2 , CO_2 , alcanos C1–C3. En los productos líquidos se identificaron 1,2-propilenglicol, hidroxiacetona y alcoholes monofuncionales C1–C3. La evolución encontrada de la conversión y selectividades con el tiempo de reacción sugiere que el contenido de Al en el soporte produce cambios considerables. Las medidas de DRX y ^{27}Al NMR evidenciaron la formación de bohemita a partir de la fase alúmina. Su formación es más pronunciada para muestras que contienen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ libre y pura, pero la bohemita también se forma en silico-aluminatos amorfos con bajo contenido en Al que contienen predominantemente pequeños dominios de alúmina. Al mismo tiempo, se produce un lixiviado de sílice del catalizador, el cual es más pronunciado para los ASA más ricos en sílice. La bohemita formada cataliza la deshidratación del glicerol a hidroxiacetona, la que posteriormente es hidrogenada a 1,2-propilenglicol sobre las partículas de Pt. Por lo que los resultados de actividad indican que el Pt en interacción con la bohemita resulta más activo para las reacciones de hidrogenación de la hidroxiacetona (1,2-propilenglicol) y deshidrogenación del glicerol (gliceraldehído), comparado con el Pt en interacción con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sílice. La mayor acidez superficial como resultado de la formación de bohemita conlleva a una mayor cantidad de hidroxiacetona y 1,2-propilenglicol comparado con los productos de reformado. Para soportes ASA con bajo contenido en Al, se observa que parte del Pt termina ubicándose sobre sectores ricos en sílice luego de una aglomeración de la alúmina, lo que provoca la desactivación de la función metal. Los autores indican que los pocos sitios ácidos tipo Brønsted encontrados en los soportes ASA no juegan un rol significativo en el proceso de APR del glicerol.

Guo y col. [78] estudiaron catalizadores preparados a partir de coloides de Pt pre-sintetizados sobre soportes: MgO , Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , SiO_2 (Al_2O_3 lo prepararon por calcinación de una pseudo bohemita comercial a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$), con un porcentaje de Pt entre 0,72-0,79 % p/p. Como los catalizadores poseen la misma carga de Pt y la misma morfología de nanopartículas, las diferentes actividades fueron atribuidas a las propiedades de los soportes. Estudiaron el APR de glicerol en un reactor de lecho fijo, con solución 5 % p/p de glicerol en agua a 3,6 mL/h de caudal, temperatura de 225 ° y presiones de 27,6 bar. Además, estudiaron la reacción de gas de agua o “WGS” en un reactor de lecho fijo a $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica. La alimentación fue de una mezcla de CO/N_2 con un 5,2 % p/p de CO a 4,2 mL/min y agua desionizada vaporizada a 150

°C. Encontraron que resulta más interesante promover la capacidad de la WGS, que la capacidad de ruptura C-C. Determinaron la basicidad de los soportes por CO₂-TPD, encontrando que decrecen en el orden: MgO > Al₂O₃ > CeO₂ > TiO₂ > SiO₂. Los resultados de APR mostraron un orden de actividad catalítica de: Pt/MgO > Pt/Al₂O₃ > Pt/CeO₂ > Pt/TiO₂ > Pt/SiO₂. Esto demuestra que el APR del glicerol es más favorable sobre catalizadores con soportes fuertemente básicos. La conversión a gases fue la más alta y con muy bajo contenido de CO, sobre sólidos de MgO. Los datos de actividad empleando el catalizador Pt/MgO se tomaron luego de 25 h, mientras que para los otros catalizadores los tiempos de corrida fueron de 40 h. Esto se debió a que el MgO bloquea el reactor por su poca estabilidad hidrotérmica y la formación de carbonatos (detectado por DRX), que hace que aumente la caída de presión del lecho, bloqueando finalmente al reactor. El rendimiento a H₂ para el MgO fue de 28,4%, con un 48% de conversión de carbón a gases, mientras que para el Al₂O₃, tuvo menor conversión (38%), pero con una selectividad a hidrógeno mayor, por lo que el rendimiento fue similar. Pt/SiO₂ presentó conversiones considerablemente menores. Estos autores plantean que la basicidad promueve la reacción de WGS y aumenta la producción de hidrógeno gracias a la polarización del agua, lo que induce su disociación formando un grupo hidroxilo propenso a la adsorción sobre el catalizador, un paso cinéticamente significativo en la reacción WGS. Además los aniones de baja coordinación se pueden transformar en grupo OH⁻ por la interacción con agua. En los soportes fuertemente básicos, existen muchos aniones de baja coordinación O₂⁻ presentes en esquinas y bordes, los que son responsables de la formación de sitios fuertemente básicos. Debido a esta disociación del agua se promueve la reacción de WGS. En las experiencias de reacción de WGS se observó la misma tendencia que para APR. Para el catalizador Pt/SiO₂ se detectó mayor cantidad de CO, lo que demuestra que el *CO adsorbido no es convertido por la WGS y se desorbe. Existe una correlación entre la habilidad para la WGS y la actividad de APR. El catalizador que mostró una mayor promoción para la WGS mostró también una mayor actividad a APR. A pesar que los soportes básicos son buenos para el proceso APR su baja estabilidad en condiciones hidrotérmicas limitan sus aplicaciones.

Van Haasterecht y col. [79] evaluaron la estabilidad, actividad catalítica y selectividad en el reformado de etilenglicol en fase acuosa de nanopartículas de Ni, Co, Cu y Pt soportadas sobre nanofibras de carbono, en un reactor discontinuo a 230 °C y presión autógena. Las actividades específicas encontradas para los catalizadores siguen el orden de: Pt (15,5 h⁻¹) > Co (13,0 h⁻¹) > Ni (5,2 h⁻¹) mientras que el catalizador Cu sólo mostró

baja actividad de deshidrogenación. La selectividad molar a hidrógeno disminuyó en el orden: Pt (53%) > Co (21%) > Ni (15%) como resultado de la producción de metano en Co y Ni. Para el catalizador de Co se formaron en la fase líquida compuestos ácidos, mientras que sobre Pt y Ni predomina la formación de alcoholes. También, observaron una rápida desactivación del catalizador de Co, lo que puede deberse a la significativa lixiviación del mismo en la solución, debido al bajo pH de la mezcla de reacción como resultado de los ácidos formados. Mediante estudios de caracterización por DRX y quimisorción de H₂ determinaron que el crecimiento de las partículas metálicas fue responsable de la desactivación de los catalizadores de Pt y Ni. Además, se observó formación de carbón en el catalizador de Ni, lo cual también contribuye a la desactivación del mismo. El reformado de etilenglicol a H₂ es acompañado por la formación de productos líquidos con diferentes selectividades para los diversos catalizadores. Esto indicó que existen diferentes vías de reacción disponibles para los distintos metales. Con el Co, el ácido glicólico y el ácido acético son los productos primarios mientras que el Ni y el Pt producen principalmente metanol y etanol.

Copeland y col. [80] estudiaron por espectroscopia ATR-IR la activación del glicerol sobre el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ en medio acuoso a temperatura ambiente. Los resultados indicaron que la velocidad de formación y conversión de diferentes especies de CO dependen del pre-tratamiento superficial de los catalizadores. La exposición del catalizador al agua saturada con hidrógeno indujo a la formación de hidrógeno adsorbido y a dos especies de CO linealmente unidas a las partículas de Pt. Una de estas especies de CO interactuó principalmente con hidrógeno co-adsorbido, la otra interactuó principalmente con moléculas de H₂O adsorbidas. Todas estas especies inhibieron la formación posterior de CO a partir de glicerol. El sitio preferido de unión para el hidrógeno adsorbido pareció ser los sitios de Pt que preferentemente formaron CO en forma de puente. Cuando los autores utilizaron agua saturada de oxígeno para el tratamiento previo en la superficie del catalizador, el oxígeno residual adsorbido en el Pt convirtió inicialmente el CO formado a partir de glicerol a CO₂ resultando en una leve reducción de las tasas de formación aparente de CO. El pre-tratamiento del catalizador alternando flujo de agua saturada con hidrógeno y oxígeno fue procedimiento más eficaz. Las tasas más rápidas de formación de CO las observaron después de este tratamiento previo, debido a la mayor concentración de sitios de Pt accesibles y a la disponibilidad de algunos sitios de Pt particularmente reactivos. Estos sitios reactivos preferentemente generaron hidrógeno adsorbido y especies CO tipo puente adsorbidas a

partir del glicerol, además que fueron activos para la remoción de especies CO tipo puente a través de la conversión de gas de agua. El procedimiento de pre-tratamiento utilizado para la estabilización y limpieza del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ tiene un fuerte impacto en la cinética del APR de glicerol. El tratamiento constó de hacer pasar un flujo de H₂O para estabilizar el lecho catalítico. La cantidad de sitios Pt ligados a especies CO limitó el número de sitios activos para la activación de glicerol. La eliminación lenta de la especie CO puente durante la exposición al glicerol y H₂O indicó que estos mismos sitios también fueron los más activos para WGS con actividad notable a temperatura ambiente. La velocidad de formación de CO proveniente de la deshidrogenación del glicerol estuvo limitada por la baja cantidad de sitios activos Pt disponibles debido a la coberturas de especies adsorbidas de CO e H* (hidrógeno disociado).

I.4.5.2. Estudios con catalizadores bimetálicos

Huber y col. [81] reportaron resultados de reformado en fase acuosa sobre Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Ni-Raney y NiSn-Raney, encontrando que los rangos de producción de H₂ con catalizadores Ni:Sn igual a 14:1 son similares a los obtenidos para Pt/Al₂O₃. Las soluciones de alimentación utilizadas fueron entre 1 y 5 % p/p de compuestos oxigenados, las condiciones se fijaron en 225 °C y 265 °C y 25,8 y 51,3 bar, respectivamente. Cada corrida experimental fue mantenida por 6 h. El reformado de sorbitol, glicerol y etilenglicol produjo una corriente gaseosa compuesta por 50-70 %molar H₂, 30-40 %molar CO₂ y 2-11 %molar de alcanos a altas conversiones, con muy baja concentración de CO. Las selectividades de H₂ y alcanos fueron similares para el Ni₁₄Sn y el 3 % Pt/Al₂O₃. Sobre ambos catalizadores las selectividades a H₂ decrecen a medida que la molécula de alimentación se vuelve más grande mientras que la selectividad de alcanos se incrementa.

Posteriormente, Shabaker y col. [82] reportaron que la adición del estaño al níquel disminuye la velocidad de formación de CH₄ proveniente de las reacciones de rupturas de enlaces C-O, mientras que mantiene una alta velocidad de reacciones de ruptura de enlaces C-C requerida para la formación de H₂. El catalizador óptimo Ni-Raney promovido con Sn fue obtenido por descomposición de acetato de tributilestaño con una relación atómica Sn/Ni de 0,075. Los productos líquidos contienen bajas cantidades de alcoholes, ácidos orgánicos y aldehídos (<50 ppm a conversiones >90%). El

catalizador NiSn-Raney exhibió mayor producción de H₂ y menores selectividades a alcanos que el catalizador 3 % p/p Pt/Al₂O₃ en el reformado de glicerol y etilenglicol, en especial a mayores temperaturas. Cuando se utiliza sorbitol como molécula de alimentación se observaron selectividades comparables. El efecto benéfico de la adición de Sn sobre la selectividad a la producción de H₂ puede estar causado por la presencia de Sn en sitios defectuosos del Ni y por la formación de aleaciones Ni-Sn en la superficie, como por ejemplo Ni₃Sn.

Huber y col. [83] también estudiaron catalizadores bimetálicos de PtNi, PtCo, PtFe y PdFe en el APR de etilenglicol en un reactor de lecho fijo. Los catalizadores bimetálicos poseen una actividad significativamente mayor que los monometálicos de Pt y Pd. Se encontró que los catalizadores PtNi/Al₂O₃ y PtCo/Al₂O₃ a 210 °C fueron 2,1–3,5 veces más activos que el catalizador de Pt. El catalizador Pt1Fe9/Al₂O₃ mostró un TOF H₂ de 0,3–4,3 min⁻¹ a 180 y 210 °C, lo que es tres veces mayor que el encontrado para Pt/Al₂O₃. El catalizador Pd1Fe9/Al₂O₃ mostró TOF H₂ igual a 1,4 y 4,3 min⁻¹ a 180 y 210 °C, los que son valores 39–46 veces más grandes que el encontrado para Pd/Al₂O₃ en las mismas condiciones. El catalizador que mostró la mayor actividad intrínseca fue el de Pd soportado en Fe₂O₃ (Nanocat) con TOF H₂: 14,6; 39,1 y 60,1 min⁻¹ a temperaturas de 180, 210 y 225 °C, respectivamente. Los autores sugieren que las aleaciones de Pt con Ni, Co o Fe mejoran la actividad para la producción de H₂ por un mecanismo de disminución de banda d, lo que causa un descenso en los calores de adsorción del CO e H₂, y así un incremento en los sitios superficiales disponibles para la reacción del etilenglicol. Además en este estudio se puso en evidencia que el paso limitante para el APR del etilenglicol sobre catalizadores a base de Pd es la reacción de WGS, por lo que adicionando un promotor para esta reacción, como el Fe₂O₃, puede mejorar la actividad catalítica para el reformado.

Miyao y col. [84] estudiaron catalizadores de Pt-Ru preparados por impregnación sobre SiO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂ y CeO₂ con cargas de Pt 5 % p/p, Pt/Ru=1. Las medidas de actividad del reformado en fase líquida del metanol se realizaron en un reactor tipo batch, con circulación de gases, la alimentación consistió en una solución acuosa de 10 % metanol. Los experimentos se realizaron entre 77 y 84 °C. Los autores encontraron que el catalizador más activo fue Pt–Ru/TiO₂. Los soportes básicos mejoraron la selectividad a CO₂ y los soportes ácidos suprimieron la actividad y la selectividad. La interacción del Pt con el TiO₂ reducido parcialmente, es responsable del mejoramiento en la selectividad sobre este catalizador. Mayores temperaturas de reducción del Pt–

Ru/TiO₂ mejoraron su actividad catalítica y selectividad gracias a la formación de una aleación PtRu.

Xie y col. [85] estudiaron en el año 2006 catalizadores de Skeletal Ni (RQ Ni) preparados por lixiviación alcalina de una aleación Ni₅₀Al₅₀, y luego modificado mediante impregnación con SnCl₄, seguido de un tratamiento térmico en atmósfera inerte, obteniéndose un catalizador homogéneo de Sn-modificado sobre Ni (RQ Ni-Sn). Encontraron que el tratamiento térmico induce la formación de aleaciones metálicas Sn con Ni, formando una aleación Ni₃Sn que se encuentra segregada en la superficie del catalizador. Se midió la actividad de este catalizador en APR de etilenglicol, y se encontró que el catalizador RQ Ni fue menos selectivo en la producción de H₂ pero más selectivo en la producción de alcanos que el catalizador Ni-Raney. Investigaron los productos líquidos y gaseosos obtenidos empleando el catalizador RQ Ni y observaron que las diferencias estructurales influyen en los caminos de reacción del etilenglicol con agua, suprimiendo completamente el camino indeseado de reacciones de ruptura de enlace C-O. La modificación de RQ Ni con Sn mejoró drásticamente la selectividad a H₂. Sobre catalizadores RQ Ni₈₀Sn₂₀, se observó que se retarda la producción de alcanos, obteniéndose una selectividad a H₂ del 98 % a altas conversiones. Basados en la caracterización, los autores sugieren que el Sn puede estar bloqueando sitios activos en la adsorción y/o disociación de CO, por lo que se suprime la reacción indeseada de metanación. Por otro lado, se pueden estar formando ensambles bifuncionales entre Ni-Sn, en donde el Sn facilita la disociación del H₂O mientras que los átomos vecinos de Ni adsorben al CO, promoviendo la reacción de WGS altamente deseada para el proceso de APR.

Kunkes y col. [86] realizaron medidas de APR de glicerol (30 y 80 % p/p) sobre catalizadores de Pt y Pt-Re soportados sobre carbón en un rango de temperaturas entre 210 a 250 °C. Los catalizadores Pt-Re/C son más activos que el monometálico Pt/C. El resultado de estos estudios mostraron que los TOF para la producción de H₂, CO, CO₂, y alcanos livianos (metano principalmente) se incrementaron gracias a la adición de Re a los catalizadores Pt/C. La fracción molar H₂/CO aumentó, mientras que la relación CO/CO₂ disminuyó con la adición de Re, indicando un aumento en la velocidad de la reacción de WGS. Con el catalizador con una relación Pt:Re 1:1, incrementando la presión o disminuyendo la temperatura se obtuvo un incremento en la producción de alcanos e hidrocarburos oxigenados livianos (etanol, metanol, propanodiolos y acetona) a expensas de la producción de CO y CO₂. Estudios de desorción a temperatura

programada y medidas microcalorimétricas indicaron que la adición de Re al Pt modifica la interacción del CO con los sitios superficiales. Por DRX y TEM se evidenció que el catalizador Pt–Re/C consiste principalmente de nano partículas bimetalicas con tamaños por debajo de los 2 nm, y que el Re inhibe la sinterización de esas nano partículas bajo las condiciones de reacción. En particular, los resultados de TPD de CO demostraron que la energía de desorción de CO sobre Pt-Re/C disminuyó en relación a las muestras monometálicas, luego de haber sido expuestas a un pretratamiento de oxidación selectivo. Esta oxidación selectiva del Re puede ocurrir bajo las condiciones de reacción, y es potencialmente responsable de la formación de sitios activos superficiales. Como conclusión se observó que la buena performance encontrada para el catalizador Pt–Re/C se relaciona a la formación de nanopartículas de Pt-Re, en las cuales el Re promueve la velocidad global del reformado de glicerol debilitando la energía de enlace del CO en partículas de Pt vecinas, y de esta manera incrementando la velocidad de WGS, y facilitando la hidrogenólisis de los enlaces C-O a elevadas presiones. Este efecto lo explican en términos de que los sitios activos consisten en átomos de Pt superficiales adyacentes a átomos de Re superficiales que se enlazan preferentemente a especies oxigenadas, como por ejemplo grupos hidróxidos.

En 2010, King y col. [87] encontraron que la adición del Re incrementa la ruptura de enlaces C-C, dado el aumento significativo de la conversión de glicerol y producción de hidrógeno. La producción de H₂ requiere dos pasos claves, ambos catalizados por metal: la deshidrogenación para formar intermediarios aldehídicos (gliceraldehído), y la posterior ruptura de enlaces C-C del gliceraldehído para generar CO e H₂. Además, se forma H₂ adicional por la reacción de WGS. La producción de otros productos, como por ejemplo el propilenglicol (PG), aparentemente se debe a la competitividad de las reacciones que involucran la deshidratación y la subsiguiente hidrogenación. El paso de deshidratación es probable que sea catalizado por medio ácido. La acidez del catalizador Pt/C puede derivar de sitios ácidos del soporte de C o del metal en sí mismo. Con el catalizador Pt–Re/C, parece probable que especies de ReOx se encuentren presentes sobre la superficie del catalizador, lo cual puede proveer acidez para facilitar los caminos de deshidratación. A menores velocidades espaciales (mayores conversiones de glicerol), mayor H₂ y menos productos líquidos son formados con el catalizador PtRe/C, lo que sugiere que proporcionando un mayor tiempo de residencia, la vía de deshidrogenación y ruptura C-C puede competir más favorablemente con la ruta basada en la deshidratación. Se estudió también la adición de KOH al 1% para disminuir las

vías de la deshidratación catalizada por ácido que conducen a productos oxigenados. Para Pt/C, la adición de KOH incrementa la conversión a productos oxigenados en fase líquida, sobre todo a PG y en menor medida a EG, pero no aumentó significativamente la producción de H₂. La mayor productividad a hidrógeno con la adición de KOH sobre Pt-Re/C (comparado sin adición de KOH) parece ser principalmente el resultado de una disminución en la producción de alcanos C₂⁺, pero se incrementó la fracción de productos líquidos, siendo especialmente pronunciado el incremento en PG.

Zhang y col. [88] realizaron ensayos de APR del glicerol sobre catalizadores de Pt-Re/C preparados por secuencias de impregnación a humedad incipiente. Las reacciones de APR se realizaron en un microreactor de canal simple, con un intercambiador de calor para mantener el sistema isotérmico. Además, estudiaron la estructura de los catalizadores Pt-Re/C con distintas cargas de Re, luego de su reducción y exposición a un ambiente hidrotérmico simulado. Vieron que cuando se expone a vapor a elevadas temperaturas, el catalizador Pt-Re se oxida. Estos resultados sugieren que los sitios activos durante la reacción de APR no son los sitios de aleación Pt-Re sino los sitios oxidados Pt-Re. La interacción Pt-Re bajo condiciones hidrotérmicas resultó en una superficie local ácida. El número de sitios ácidos es proporcional a la cantidad de Re en el catalizador Pt-Re. La superficie ácida facilita los caminos de deshidratación. Los resultados muestran la importancia de los sitios ácidos superficiales en el control de los caminos de reacción durante el proceso de APR.

Iriondo y col. [88] estudiaron el APR de glicerol a 225 y 240 °C utilizando catalizadores de Pt y Ni mono y bimetalicos soportados sobre γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ modificada con La₂O₃. Se obtuvieron conversiones totales entre 13 y 27 %, sin embargo fueron bajas las conversiones a gases, siendo la conversión total principalmente a intermediarios oxigenados. Este comportamiento fue atribuido a la baja dispersión metálica, posiblemente obtenida por la presencia de aleaciones Pt-Ni, y por el “spill-over” de H₂, el que parece ser adecuado para el proceso de hidrogenólisis. Se reportó además que la presencia de La₂O₃ en los catalizadores bimetalicos mejoró la conversión del glicerol y aumentó la cantidad de H₂ producido. A 240 °C, el orden de actividad fue de: PtNi/ γ -Al₂O₃-La₂O₃ > PtNi/ γ -Al₂O₃ > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/ γ -Al₂O₃-La₂O₃ > Ni/ γ -Al₂O₃ > Ni/ γ -Al₂O₃-La₂O₃.

Tuza y col. [90] prepararon catalizadores de Ni-Cu derivados de compuestos de hidrotalcita y fueron ensayados en el APR de glicerol. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo con una solución 10 %p/p de glicerol, a 250 y 270 °C. Los

catalizadores de Ni-Cu mostraron buena actividad y alta selectividad a hidrógeno. Se obtuvo una conversión máxima de glicerol del 60% a 270 °C. En la fase gas, la selectividad a H₂ fue siempre mayor que 80 % y la formación de CO fue muy baja (<3%) a 250 °C. El catalizador Ni₅Cu presentó la mayor selectividad a H₂ a 250 °C, con la menor cantidad de CO y CH₄ producido. Sin embargo, este catalizador proporciona un muy bajo rendimiento a 270 °C debido al consumo casi total de hidrógeno. El consumo de H₂ está relacionado con la hidrogenación de la acetona (formada por deshidratación de glicerol) para formar propilenglicol. Ácido láctico y el acetaldehído también se formaron en fase líquida, además de pequeñas trazas de subproductos más pesados.

I.5. Conclusiones del capítulo y objetivos planteados

Debido a que en el año 2006 fue promulgada en nuestro país la ley nacional N° 26.123 "Régimen para el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía", y que aún se está trabajando en la reglamentación de esta ley; el avance en la temática de hidrógeno representa la generación de conocimiento y la formación de recursos humanos que posibilitará a la Argentina insertarse en el grupo de países que desarrollen tecnología propia.

Tal como ha sido mencionado en este capítulo, en los últimos años ha crecido notablemente el interés y las contribuciones científicas dirigidas a la producción de hidrógeno a partir de materias primas renovables (biomasa).

Sin embargo, aún no se ha alcanzado el nivel de conocimiento que permita una aplicación tecnológica industrial, lo que indica que hay que continuar estudiando esta temática.

La biomasa también permite obtener una amplia gama de productos y debido a que Argentina es un país de fuerte carácter agrícola-forestal, el aprovechamiento de la biomasa le permitiría generar un desarrollo industrial estratégico.

El concepto del aprovechamiento de la biomasa no es nuevo, pero con la disminución de las reservas de petróleo esta concepción se renovó para reorientar su utilización en biocombustibles y químicos.

La sustitución de derivados del petróleo por derivados de biomasa requiere un considerable esfuerzo de investigación fundamentalmente por la naturaleza de esta

materia prima. Mientras que los catalizadores que convierten el petróleo en productos químicos apuntan a la funcionalización de hidrocarburos en forma selectiva, la biomasa ya es una materia prima altamente funcionalizada. Por lo tanto, los catalizadores que se han desarrollado durante los últimos 100 años no son directamente aplicables a materias primas de biomasa. Los catalizadores deberán eliminar selectivamente algunas de las funcionalidades y aprovechar los grupos funcionales existentes.

Las posibilidades futuras de investigar sobre catalizadores para aplicaciones que permitan el aprovechamiento de la biomasa es muy amplia, y resulta un gran desafío científico-tecnológico. De esta manera, la conversión selectiva de los polioles, compuestos altamente oxigenados, permitirán transformarlos en una gran cantidad de productos químicos útiles.

En este contexto, esta tesis plantea como objetivo general desarrollar catalizadores metálicos soportados que permitan obtener, de forma sustentable, hidrógeno y/o productos de alto valor comercial a partir de glicerol.

Como objetivos específicos fueron planteados:

- ✓ Diseñar y preparar, empleando diferentes métodos, catalizadores metálicos basados en Pt que sean potencialmente aptos para la obtención de hidrógeno por APR del glicerol
- ✓ Diseñar y preparar, empleando diferentes métodos, catalizadores bimetálicos basados en Pt (Sn-Pt, Ni-Pt) que sean potencialmente aptos en la reacción de hidrogenólisis del glicerol para obtención de biopropilenglicol
- ✓ Determinar las propiedades fisicoquímicas, empleando diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores tales como DRX, TEM, XPS, EXAFS
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los materiales preparados en las reacciones conducidas en fase líquida: reformado e hidrogenólisis del glicerol
- ✓ Correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad y selectividad de cada catalizador

I.6. Referencias

- [1] Kajan Srirangan, Lamees Akawi, Murray Moo-Young, C. Perry Chou. *Applied Energy* 100 (2012) 172–186
- [2] Helmut Haberl, Tim Beringer, Sribas C Bhattacharya, Karl-Heinz Erb, Monique Hoogwijk. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 2, 5–6, (2010) 394–403
- [3] Brentan R. Alexander, Reginald E. Mitchell, and Turgut M. Gür. *Journal of The Electrochemical Society* 159(12) (2012) 810-818
- [4] Berndes G., Hoogwijk M., van den Broek R. *Biomass and Bioenergy* 25 (2003) 1–28
- [5] Worldwatch-Institute. *Biofuels for transport: global potential and implications for sustainable energy and agriculture*. London: Earthscan (2007)
- [6] Cherubini F. *Energy Convers Manage* 51 (2010) 1412–1421
- [7] Margeot A., Hahn-Hagerdal B., Edlund M., Slade R., Monot F. *Current Opinion in Biotechnology* 20(3) (2009) 372–380
- [8] Klass D.L. San Diego: Academic Press; 1998
- [9] Bassam N. *Handbook of bioenergy crops*. London: Earthscan; 2010
- [10] Poonam Singh Nigam, Anoop Singh. *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 52–68
- [11] Carlo R. Carere, Richard Sparling, Nazim Cicek, David B. Levin. *International Journal of Molecular Sciences* 9(7) (2008) 1342–1360
- [12] Barry D. Solomon. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1185 (2010) 119–134
- [13] Prem S. Bindraban, Erwin H. Bulte, Sjaak G. Conijn. *Agricultural Systems* 101(3) (2009) 197–199
- [14] Ayhan Demirbas. *Applied Energy* 86(Supplement 1) (2009) S108–S117
- [15] Ambuj D. Sagar, Sivan Kartha. *Annual Review of Environment and Resources* 32 (2007) 131–167
- [16] Ben Phalan. *Applied Energy* 86(Supplement 1) (2009) S21–S29
- [17] Adrian Zhou, Elspeth Thomson. *Applied Energy* 86(Supplement 1) (2009) S11–S20
- [18] M. Fatih Demirbas. *Applied Energy* 88 (2011) 3473–3480

- [19] I. Rawat, R. Ranjith Kumar, T. Mutanda, F. Bux. *Applied Energy* 88 (2011) 3411–3424
- [20] Farrell AE, Plevin RJ, Turner BT, Jones AD, O'Hare M, Kammen DM. *Science* 311(5760) (2006) 506–508
- [21] Francesco Cherubini, Sergio Ulgiati. *Applied Energy* 87(1) (2010) 47–57
- [22] Yu-Chuan Lin. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 2678-2700
- [23] Ueoka H., Katayama T. United States Patent 6288287 (2001)
- [24] Ooi T.L, Yong K.C., Hazimah A.H., Dzulkefty K. , Wan-Yunus W.M.Z. *Journal of Oil Palm Research* 13 (2001) 16–22
- [25] Donkin Shawn S. *Revista Brasileira de Zootecnia* 37 (2008) 280–286
- [26] Isahak W.N.R.W., Ismail M, Yarmo M.A., Jahim J.M., Salimon J. *Journal of Applied Sciences* 10 (2010) 2590–2595
- [27] Mohammad Fauzi A.H., Amin N.A.S. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16(8) (2012) 5770-5786.
- [28] Ketchie WC, Murayama M, Davis RJ. *Topics in Catalysis* 44 (2007) 307
- [29] Shu-Sen Liu, Ke-Qiang Sun, and Bo-Qing Xu. *ACS Catalysis* 4(7) (2014) 2226-2230
- [30] Zope BN, Davis RJ. *Topics in Catalysis* 52 (2009) 269
- [31] Demirel S, Lucas M, Wärnå J, Salmi T., Murzin D, Claus P. *Topics in Catalysis* 44 (2007) 299
- [32] Dimitratos N, Villa A, Bianchi CL, Prati L, Makkee M. *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 185
- [33] Zhou CH, Beltramini JN, Fan YX, Lu GQ. *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 527-549
- [34] Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Linder F. *Green Chemistry* 10 (2008) 13-30
- [35] Carrettin S, McMorn P, Johnston P, Griffin K, Hutchings GJ. *Chemical Communications* 7 (2002) 696
- [36] Chinchilla LE, Olmos CM, Villa A, Carlsson A, Prati L, Chen X, Blanco G, Calvino JJ, Hungria AB. *Catalysis Today* 253 (2015) 178
- [37] Corma A, Huber GW, Sauvinaud L, O'Connor PJ. *Catalysis* 257 (2008) 163-171
- [38] Ott L, Bicker M, Vogel H. *Green Chemistry* 8 (2006) 214-220
- [39] Sato S, Akiyama M, Takahashi R, Hara T, Inui K, Yokota M. *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 186-191

- [40] Tsukuda E, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T. *Catalysis Communications* 8 (2007) 1349-1353
- [41] Zheng Y, Chen X, Shen Y. *Chemical Reviews* 108 (2008) 5253-5277.
- [42] Alhanash A, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV. *Catalysis Letters* 120 (2008) 307-311
- [43] Wang J, Shen S, Li B, Lin H, Yuan Y. *Chemistry Letters* 38 (2009) 572-573
- [44] D'Hondt E, Vyver SVd, Sels BF, Jacobs PA. *Chemical Communications* (2008) 6011-6012
- [45] Gandarias I, Arias PL, Requies J, Güemez MB, Fierro JLG. *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 248-256
- [46] Huang L, Zhu YL, Zheng HY, Li YW, Zeng ZY. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (2008) 1670-1675
- [47] Yuan ZL, Wang JH, Wang LN, Xie WH, Chen P, Hou ZY, Zheng XM. *Bioresource Technology* 101 (2010) 7088-7092
- [48] Perosa A, Tundo P. 2005. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 8535-8537
- [49] Daniel OM, DeLaRiva A, Kunkes EL, Datye AK, Dumesic JA, Davis RJ. *ChemCatChem* 2 (2010) 1107-1114
- [50] Xia S, Yuan Z, Wang L, Chen P, Hou Z. *Bioresource Technology* 104 (2012) 814-817
- [51] Gandarias I, Arias PL, Requies J, El Doukkali, M, Güemez MB. *Journal of Catalysis* 282 (2011) 237-247
- [52] Montassier C, Giraud D, Barbier J. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 1988
- [53] Chaminand J, Djakovitch I, Gallezot P, Marion P, Pinel C, Rosier C. *Green Chemistry* 6 (2004) 359-361
- [54] Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ. *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 225-231
- [55] Debdut Roy, Bala Subramaniam, Raghunath V. Chaudhari. *Catalysis Today* 156 (2010) 31-37
- [56] Guo L, Zhou J, Mao J, Guo X, Zhang S. *Applied Catalysis A: General* 367 (2009) 93-98
- [57] Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ. *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 225-231

- [58] Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Linder F. *Green Chemistry* 10 (2008) 13-30
- [59] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. *Nature* 418 (2002) 964-967
- [60] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 13–26
- [61] Shabaker JW, Davda RR, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 344–352
- [62] Shabaker JW, Huber GW, Davda RR, Cortright RD, Dumesic JA. *Catalysis Letters* 88 (2003) 1–2
- [63] Davda RR y Dumesic JA. *Chemical Communications* (2004) 36–37
- [64] Tanksale A, Wong Y, Beltramini JN, Lu GQ. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 717–724
- [65] Luo N, Fu X, Cao F, Xiao T, Edwards PP. *Fuel* 87 (2008) 3483–348
- [66] Lehnert K, Claus P. *Catalysis Communications* 9 (2008) 2543–2546
- [67] Murata K, Takahara I, Inaba M. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 93(1) (2008) 59–66
- [68] Cruz IO, Ribeiro N, Aranda D, Souza M. *Catalysis Communications* 9 (2008) 2606–2611
- [69] Shabaker J, Huber GW, Dumesic J. *Journal of Catalysis* 222 (2004) 180–191
- [70] Wen G, Xu Y, Ma H, Zhusheng Xu Z, Tian Z. *International journal of hydrogen energy* 33 (2008) 6657 – 6666
- [71] Wawrzetz A, Peng B, Hrabar A, Jentys A, Lemonidou AA, Lercher JA. *Journal of Catalysis* 269 (2010) 411–420
- [72] Menezes AO, Rodrigues MT, Zimmaro A, Borges LEP, Fraga MA. *Renewable Energy* 36 (2011) 595-599
- [73] Tokarev AV, Kirilin AV, Murzina EV, Erañen K, Kustov LM, Murzin DYU, Mikkola J-P. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 12642-12649
- [74] Wen G, Xu Y, Xu Z, Tian Z. *Catalysis Communications* 11 (2010) 522–526
- [75] Manfro R, da Costa A, Ribeiro N, Souza M. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 330–335
- [76] Derya Oncel Ozgur, Bekir Zuhtu Uysal. *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 822-826
- [77] Ciftci A, Peng B, Jentys A, Lercher J, Hensen E. *Applied Catalysis A: General* 431– 432 (2012) 113– 119.
- [78] Guo Y, Azmat M, Liu X, Wang Y, Lu G. *Applied Energy* 92 (2012) 218–223

- [79] T. van Haasterecht, C. C. I. Ludding, K. P. de Jong, J. H. Bitter. *Journal of Energy Chemistry* 22 (2013) 257–269
- [80] Copeland J, Foo G, Harrison L, Sievers C. *Catalysis Today* 205 (2013) 49–59
- [81] Huber G, Shabaker J, Dumesic J. *Science* 300 (2003) 2075-2077
- [82] Shabaker J, Huber GW, Dumesic J. *Journal of Catalysis* 222 (2004) 180–191
- [83] Huber G, Shabaker J, Evans S, Dumesic J. *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 226–235
- [84] Miyao T, Yamauchi M, Narita H, Naito S. *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 285–291
- [85] Xie F, Chu X, Hu H, Qiao M, Yan S, Zhu Y, He H, Fan K, Li H, Zong B, Zhang X. *Journal of Catalysis* 241 (2006) 211–220
- [86] Kunkes EL, Simonetti DA, Dumesic JA, Pyrz WD, Murillo LE, Chen JG, Buttrey DJ. *Journal of Catalysis* 260 (2008) 164–177
- [87] King D, Zhang L, Xi G, Kari AM, Heldebrant DJ, Wang X, Peterson T, Wang Y. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 206–213
- [88] Zhang L, Karim A, Engelhard M, Wei Z, King D, Wang Y. *Journal of Catalysis* 287 (2012) 37–43
- [89] Iriondo A, Cambra J, Barrio V, Guemez M, Arias P, Sanchez-Sanchez M, Navarro R, Fierro J. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 83–93
- [90] Tuza P, Manfro R, Ribeiro N, Souza M. *Renewable Energy* 50 (2013) 408-414

Capítulo II

Sección Experimental

Capítulo II. Sección Experimental

II.1. Introducción

En este capítulo se describen los métodos utilizados en la preparación de los sistemas catalíticos. Se detalla tanto la metodología para la preparación de los soportes como así también los métodos de incorporación de las fases activas.

Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización empleadas, con una breve descripción de las mismas y una breve fundamentación de su utilidad: isothermas de adsorción de N₂ (BET), quimisorción de H₂, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (TPR), determinación de propiedades ácido-base por descomposición de isopropanol (IPA), Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia de absorción de Rayos X (EXAFS).

Finalmente, se describen las técnicas de evaluación catalítica, los equipos experimentales y las condiciones operativas utilizadas.

II.2. Técnicas de preparación

La preparación y formulación de catalizadores comprende, diferentes etapas: impregnación del soporte con los precursores metálicos, agregado de aditivos o promotores, secado y tratamientos para la transformación de las fases activas (ya sea para obtener catalizadores a base de óxidos o de metales reducidos). La etapa de impregnación consiste en poner en contacto el soporte sólido con la solución que contiene los precursores de la fase activa. La manera en que esto se lleva a cabo juega un papel determinante en la distribución macroscópica y microscópica de los componentes y la concentración final de los metales depositados.

Se pueden distinguir dos tipos principales de impregnación: con interacción y sin interacción. La impregnación con interacción involucra la aparición de una fuerte relación entre el precursor y el soporte desde la puesta en contacto entre ambos (intercambio iónico). En la impregnación sin interacción se da la situación inversa, la

cohesión entre el precursor y el soporte es débil; siendo las fuerzas puestas en juego del tipo Van der Waals [1, 2].

En esta Tesis se han utilizado ambas técnicas: impregnación con interacción (intercambio iónico) así como también la impregnación sin interacción (impregnación a humedad incipiente) para la preparación de los catalizadores.

Se utilizaron soportes comerciales y soportes modificados por óxidos a partir del método de impregnación:

- γ -Al₂O₃ Dycat International, Dytech Corporation LTD, 205 m²/g
- α -Al₂O₃ Rhone Poulenc Spheralite 512; 10 m²/g
- SiO₂ Aerosil 200-Degussa, 200 m²/g, no porosa
- CeZr α -Al₂O₃: α -Al₂O₃ Rhone Poulenc Spheralite 512 modificada con 4 % de CeO₂ y 1% de ZrO₂

II.2.1. Método de impregnación a humedad incipiente

Es el método más simple y utilizado para dispersar un componente activo sobre un soporte poroso. Se realiza la impregnación del soporte seco a humedad incipiente con una solución acuosa que contiene la sal (precursor) del elemento activo. La sal precursora se disuelve en un volumen de solución igual al volumen de poros del soporte, luego esta solución es agregada lentamente al soporte, el cual se transporta a través de los poros gracias a la fuerza capilar que tiene lugar. Este agregado de solución se realiza hasta que los poros del soporte se encuentren saturados. De esta manera se asegura la cantidad precisa de fase activa sobre el soporte. Luego al secar el soporte en aire, gas inerte o vacío (generalmente entre 80 °C y 150 °C) se depositan cristales del precursor en los poros. La velocidad del secado determinada por el flujo de gas y la temperatura, afecta la deposición del material. Bajas velocidades de secado producen a la evaporación de la solución en los meniscos del poro lo que hace que la mayoría del precursor se deposite en el fondo del poro. Si el secado es demasiado rápido se establece un gradiente de temperatura que produce la evaporación del solvente en el fondo del poro, creando la deposición del precursor en la entrada del mismo.

Una desventaja de este método es su dificultad para lograr distribuciones uniformes de la fase activa sobre los soportes, ya que un soporte posee un rango de distribución de tamaños de poros por lo que es difícil optimizar la velocidad de secado. Sin embargo,

posee ventajas como su simplicidad, rapidez y capacidad para depositar altos contenidos metálicos.

II.2.2. Preparación de catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente

- **Pt/SiO₂ (PtSi^{IMP}):** Como soporte se utilizó SiO₂ de las características citadas anteriormente. Previo a la impregnación, la sílice fue calcinada durante 2 h a 500°C para eliminar impurezas. La impregnación de este soporte se realizó con una solución de [Pt(NH₃)₄]Cl₂, de modo tal de obtener de 1 a 2% p/p de Pt en el sólido. El sólido, luego de la impregnación, se secó a 100°C en estufa, se calcinó en aire a 500°C y se redujo en H₂ a la misma temperatura. El contenido de Pt fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.
- **Pt/γ-Al₂O₃ (PtAl^{IMP}):** Como soporte se utilizó γ-Al₂O₃ de las características citadas anteriormente. Previo a la impregnación, la alúmina fue calcinada durante 2 h a 500 °C para eliminar impurezas. La impregnación de este soporte se realizó con una solución de H₂PtCl₆, de modo tal de obtener de 1 a 2% p/p de Pt en el sólido. El sólido, luego de la impregnación, se secó a 100 °C en estufa, se calcinó en aire a 500 °C y se redujo en H₂ a la misma temperatura. El contenido de Pt fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.
- **Pt/α-Al₂O₃ (PtαAl):** Como soporte se utilizó α-Al₂O₃ de las características citadas anteriormente. Fue calcinada previamente durante 2 h a 500 °C para eliminar impurezas. La impregnación de este soporte se realizó con una solución de H₂PtCl₆, de modo tal de obtener 1% p/p de Pt en el sólido. El sólido luego de la impregnación se secó a 100 °C en estufa, se calcinó en aire a 500 °C y se redujo en H₂ a la misma temperatura. El contenido de Pt fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.
- **Soporte CeZrα-Al₂O₃ (CZA):** Este soporte se obtuvo por impregnación con ZrO(NO₃)₂xH₂O (Aldrich) y posterior impregnación con Ce(NO₃)₃6H₂O (Alfa) sobre el soporte α-Al₂O₃ de Rhone Poulenc. La composición de las soluciones

de impregnación fueron tales que condujeron a una concentración 4% p/p de CeO_2 y 1% p/p de ZrO_2 en el soporte. Luego de la impregnación, se procedió al secado a 120 °C durante 12 horas y a su calcinación en aire durante 4 horas a 600 °C.

- **Pt/CeO₂ZrO₂α-Al₂O₃ (PtCZA):** La preparación se realizó por impregnación del soporte CZA con una solución de H_2PtCl_6 , de modo tal de obtener 1% p/p de Pt en el sólido. El sólido, luego de la impregnación, se secó a 100°C en estufa, se calcinó en aire a 500°C y se redujo en H_2 a la misma temperatura. El contenido de Pt fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.
- **Ni/CeO₂ZrO₂α-Al₂O₃ (NiCZA):** La preparación se realizó por impregnación del soporte CZA con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), de modo tal de obtener 5% p/p de Ni en el sólido. El sólido, luego de la impregnación, se secó a 100 °C en estufa, se calcinó en aire a 750 °C y se redujo en H_2 a la misma temperatura. El contenido de Ni fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.
- **Catalizador bimetalico PtNi/CeO₂ZrO₂α-Al₂O₃ (PtNi/CZA):** El catalizador de Ni/CeO₂ZrO₂α-Al₂O₃ (descrito anteriormente), fue impregnado con una solución de H_2PtCl_6 , de modo tal de obtener 1% p/p de Pt en el sólido. El sólido, luego de la impregnación, se secó a 100 °C en estufa, se calcinó en aire a 500 °C y se redujo en H_2 a la misma temperatura. El contenido de Pt fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.

II.2.3. Método de impregnación por Intercambio Iónico

El método de intercambio iónico consiste en intercambiar un ión ligado al soporte con otro ión, que contiene al precursor de la fase catalítica, presente en la solución de contacto. Muchos sólidos se comportan como intercambiadores naturales (zeolitas, resinas de intercambio), otros presentan un carácter anfótero, como ocurre con algunos soportes cuya superficie es portadora de grupos OH^- .

La variación en la carga de la superficie, Z-OH, puede describirse por la siguiente ecuación:



Ecuación II-01

Esto significa que si se agrega un ácido en el medio, la reacción (**Ecuación II-01**) se desplaza hacia la derecha, dando como resultado un sólido cuya superficie está formada por especies Z^{+} , lo que convierte al sólido en un intercambiador aniónico. Por el contrario, si se agrega una base, la reacción se desplaza hacia la izquierda, la superficie del sólido se encuentra como $Z-O^{-}$, y en este caso actúa como intercambiador catiónico. Estos grupos superficiales cargados (debido a la protonación o deprotonación de los grupos $Z-OH$) son los sitios de adsorción del ión activo en el intercambio y su concentración determina la cantidad de especies positivas o negativas que pueden ser adsorbidas sobre la superficie del sólido. Existe un pH para el cual la resultante de cargas sobre la superficie es nula; esto es, la cantidad de grupos superficiales cargados positivamente, del tipo Z^{+} es igual a la cantidad de grupos cargados negativamente, $Z-O^{-}$. A este valor de pH se lo conoce como punto isoeléctrico (pI). En la **Tabla II-01**, se presentan una serie de valores de pI, para algunos sólidos de interés catalítico.

Tabla II-01. Puntos isoeléctricos (pI) para sólidos de interés en catálisis

Fuente: George A. Parks, [3]

Sólido	pI	Tipo de intercambio
Sb ₂ O ₅	< 0,4	Catiónico
WO ₃	< 0,3	“
SiO ₂	1 – 2	“
MnO ₂	3,9 – 4,5	Aniónico o Catiónico
SnO ₂	5,5	“
TiO ₂	6	“
τ-Fe ₂ O ₃	6,5 – 6,9	“
ZrO ₂	6,7	“
CeO ₂	6,8	“
Cr ₂ O ₃	6,5 – 7,5	“
Al ₂ O ₃	7,0 – 9,0	Aniónico
α-Fe ₂ O ₃	8,4 – 9,0	“
ZnO	8,7 – 9,7	“
La ₂ O ₃	10,5	“
MgO	12,1-12,7	“

La técnica más utilizada para determinar el pI de un material es la electroforesis. Esta técnica se basa en la migración diferencial (en sentido y velocidad) de partículas cargadas en un campo eléctrico establecido al efecto, es decir, en un gradiente de potencial. La velocidad electroforética es proporcional a la diferencia de potencial entre áreas opuestas de la doble capa eléctrica (potencial Z). De esta manera se puede determinar una relación entre la carga superficial y el pH. Variación del potencial zeta para la sílica y alúmina, se muestran en la siguiente figura:

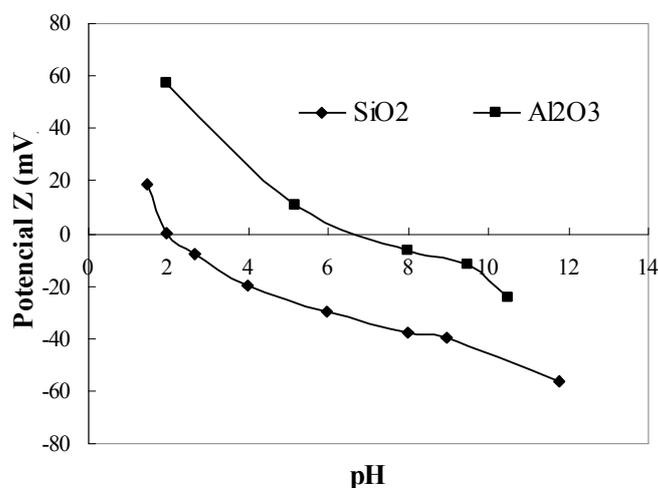


Figura II-01. Potencial Z como función del pH para SiO₂ y Al₂O₃

Fuente: Tesis Doctoral G. Santori, [4]

Para un valor de $\text{pH} > \text{pI}$, el soporte se comporta como intercambiador catiónico (Z-O^-) y si el $\text{pH} < \text{pI}$, se comporta como intercambiador aniónico (Z^+). El punto isoeléctrico de la SiO₂ es aproximadamente 2 (**Figura II-01**), corresponde al valor de pH para el cual el potencial Z es cero. Este valor nos indica la naturaleza ácida de este sólido. Una polarización negativa de su superficie ocurre a valores de pH mayores que 2, pero llega a ser significativo solamente a valores de pH por encima de 5. A partir de un $\text{pH} = 11$, la SiO₂ comienza a disolverse. De esta manera la SiO₂ es un excelente intercambiador catiónico para valores de pH entre 9 y 11. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyo pI se encuentra entre 6-7, es intercambiador aniónico a valores de pH entre 1 y 2 [2, 5].

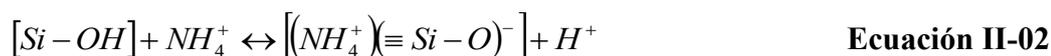
El valor de saturación de la concentración metálica es un factor muy importante y queda determinada por el número de sitios disponibles para la adsorción en el soporte, la concentración de los iones en la solución, el pH y la constante de equilibrio de adsorción. En general, mediante este método se obtienen cantidades entre 2-3 %p/p de

metal depositado. A pesar de esta limitación en la carga metálica, el intercambio iónico es un método sumamente eficiente para obtener catalizadores con alta dispersión metálica y homogeneidad en la distribución de tamaños de partículas. En este trabajo se eligieron valores de concentración del metal entre 1 y 2% p/p de Pt.

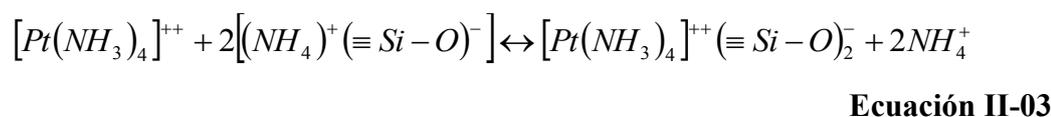
La capacidad máxima de intercambio de Pt sobre los soportes SiO₂ y Al₂O₃ fue determinada en trabajos previos del grupo de trabajo [4]. Estos valores son de 2,53 %p/p Pt/γ-Al₂O₃ y 2,05 %p/p Pt/SiO₂.

II.2.4. Preparación de Catalizadores por el método de intercambio iónico

- **Preparación del catalizador de Pt/SiO₂ (PtSi):** A la SiO₂ descrita anteriormente se adicionó una solución de NH₄OH de pH=10,6. Se agitó y se mantuvo el sistema a una temperatura de 25°C, en un baño termostatzado. La reacción que ocurre en esta etapa puede escribirse en la forma siguiente:



Luego de este paso, los sólidos se separaron de la solución por filtración, y se impregnaron con una solución de [Pt(NH₃)₄]Cl₂. La concentración de la solución de intercambio utilizada fue la necesaria para obtener 1% p/p y 2% p/p de Pt en el sólido. La reacción que representa el intercambio es la siguiente:

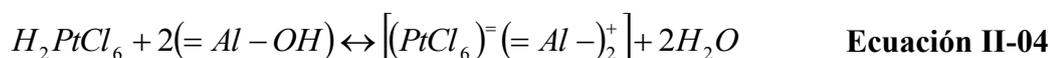


Se mantuvo el sistema durante 24h en agitación y a una temperatura de 25°C, con el fin de obtener una distribución uniforme de Pt sobre la superficie del soporte, tal como fue reportado por Goguet y col. [6].

Los sólidos luego del intercambio se separaron de las aguas madres por filtración, se lavaron, se secaron a 100°C en estufa. Posteriormente se calcinaron en mufla a 500°C y se redujeron ex situ en flujo de H₂ durante 2 h a 500 °C.

- **Preparación del catalizador de Pt/SiO₂ sinterizado (PtSi^{SINT}):** El catalizador denominado PtSi^{SINT} fue preparado por sinterizado del catalizador 2PtSi por tratamiento a 800°C en flujo de hidrógeno saturado con vapor de agua durante 24 horas.
- **Preparación de Pt/γ-Al₂O₃ (PtAl):** Como soporte se utilizó γ-Al₂O₃, de las características citadas anteriormente. La impregnación de este soporte se realizó por intercambio aniónico con una solución de H₂PtCl₆, de modo tal de obtener 1% p/p y 2% p/p de Pt en el sólido.

La reacción que representa el intercambio es la siguiente:



Luego de mantener el sistema en agitación durante 24 h a una temperatura de 25°C, se separaron los sólidos de la solución sobrenadante por filtración, se secaron en estufa a 100°C. Posteriormente se calcinaron en mufla a 500°C y se redujeron exsitu en flujo de H₂ durante 2 h a 500°C.

Luego de la etapa de reducción, los catalizadores se lavaron varias veces con NH₄OH (pH=10,6), de modo de obtener una concentración de cloro por debajo de 0,1% en el sólido resultante. Luego de este lavado, se procedió a secar en estufa a 100°C.

El contenido de Pt fijado en el sólido se analizó por Absorción Atómica.

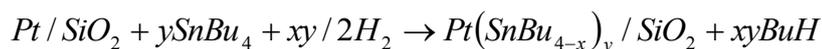
II.2.5. Método de la química organometálica de superficies sobre metales (QOMS/M)

Los métodos clásicos de preparación de sistemas bimetalicos involucran co-impregnaciones o impregnaciones sucesivas de los precursores metálicos (usualmente sales inorgánicas), sobre soportes sólidos. Estas técnicas son ampliamente utilizadas porque, además de su simplicidad, permiten arribar a materiales catalíticos que pueden ser preparados en gran escala y utilizados en aplicaciones industriales. Sin embargo, estas metodologías simples de preparación generalmente llevan a la formación de fases bimetalicas bastante heterogéneas, debido a que coexisten varias composiciones

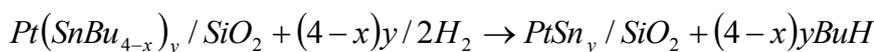
metálicas en dichas fases. La obtención de fases activas homogéneas en su composición y naturaleza conduce a sistemas con mejores propiedades globales, razón por la que el estudio y la comprensión de técnicas de preparación controlada de catalizadores sólidos es de interés permanente. La QOMS/M es una técnica de preparación controlada de sistemas bimetalicos que consiste en la reacción de compuestos organometálicos (principalmente alquilmetales del Grupo 14) con metales de transición soportados (en estado reducido u oxidado) [7-10]. Sistemas catalíticos preparados vía QOMS/M muestran un remarcable comportamiento en lo que respecta a la selectividad bajo determinadas condiciones operativas en numerosas reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Por ejemplo, en reacciones de hidrogenación de ésteres a alcoholes (RhSn, RuSn, NiSn), hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados a alcoholes insaturados (RhSn, RhSnBux), hidrogenación de diolefinas y alquinos a monoolefinas (PdPb), deshidrogenación de isobutano a isobuteno (RhSn, PtSn), hidrogenación de acrilonitrilo a propionitrilo (NiPb) [11-14]. En trabajos previos realizados por Santori y col. se han estudiado catalizadores de PtSn/SiO₂ preparados vía QOMS/M con excelentes resultados en hidrogenación selectiva de aldehídos α,β-insaturados y cetonas [15, 16].

II.2.6. Preparación de sistemas bimetalicos por el método QOMS/M

- **Preparación de sistemas PtSn/SiO₂:** En esta Tesis se prepararon catalizadores bimetalicos de PtSn/SiO₂ siguiendo el protocolo que se detalla en el ANEXO I. La preparación consistió en la reacción entre el catalizador Pt/SiO₂ reducido y SnBu₄, disuelto en n-heptano (90°C) o n-decano (120 y 150°C), en atmósfera de H₂ (**Ecuación II-05**). Luego de seis horas de reacción, el sólido obtenido se lavó con varias porciones de n-heptano y se secó en Ar a 90°C.



Ecuación II-05



Ecuación II-06

Luego de esta primera etapa de reacción se realizó la activación de la fase organobimetálica soportada $\text{Pt}(\text{SnBu}_{4-x})_y/\text{SiO}_2$ en H_2 a 500°C durante 2 h (**Ecuación II-06**).

La cantidad de Sn se varió entre 0,1 a 0,5 % p/p de Sn. La variación de la concentración de SnBu_4 y la de los gases desprendidos en la reacción (principalmente butano) fue analizada utilizando un cromatógrafo gaseoso Varian 3400, equipado con un detector FID y una columna 10% OV-101 (1/8 od y 0,5m de longitud). El contenido de Pt y Sn en los catalizadores se determinó por Absorción Atómica (AA) utilizando un espectrómetro IL-457. El contenido de Sn en los catalizadores determinado por AA estuvo en concordancia con los valores calculados a partir del balance de materia.

II. 3. Técnicas de Caracterización

III.3.1. Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)

Los átomos que se encuentran en la superficie de un sólido utilizado como soporte, no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, siendo en definitiva esta descompensación, la responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar una especie distinta.

En el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros según su tamaño. Si son mayores de 50 nm se los denomina macroporos, si su diámetro está comprendido entre 3 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 3 nm se denominan microporos.

La adsorción característica en sólidos con macroporos, es del tipo de condensación capilar (el adsorbato se ordena en capas sucesivas: llenado en multicapas). Este tipo de adsorción se encuentra descrita por la ecuación de Kelvin (**Ecuación II-07**), que en el caso de los poros cilíndricos, puede escribirse de la forma:

$$\ln(P/P_0) = 2V\gamma / RT r \cos(\varphi) \quad \text{Ecuación II-07}$$

donde V y γ son, respectivamente, el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente y φ el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero. P_0 es la presión de saturación del adsorbato.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por lo tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción. La forma de la isoterma nos puede dar alguna indicación del tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros.

El método BET propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La idea central del método BET consiste en determinar el área superficial de un sólido, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas [17].

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad \text{Ecuación II-08}$$

n : es la cantidad de gas adsorbida en equilibrio con la presión p

n_m : es la cantidad de gas adsorbida por una monocapa

p_0 : es la presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción

C : es una constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma

Esta ecuación (**Ecuación II-08**) permite obtener una relación lineal entre $p/n(p_0-p)$ y p/p_0 . La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método BET está restringido a valores de p/p_0 entre 0,05-0,30.

A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones hechas para derivar esta ecuación, el área específica BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

El área superficial BET presentada en este trabajo de tesis fue medida usando un equipo de adsorción de Nitrógeno Micromeritics Accusorb 2100E, a -196°C sobre 200 mg de muestra previamente desgasificada a 200°C bajo una atmósfera de alto vacío durante 2 horas.

II.3.2. Quimisorción dinámica de H_2

La quimisorción de moléculas sonda (H_2 , CO , O_2) es una técnica simple que brinda información muy valiosa para la caracterización de metales. Involucra la medida de la cantidad de gas requerido para formar una monocapa adsorbida sobre la superficie metálica. El gas es selectivamente quimisorbido sobre la superficie del metal. De esta manera la quimisorción puede usarse para medir la dispersión, que es la relación entre los átomos metálicos superficiales y la cantidad total de átomos metálicos que posee la muestra.

El éxito del método de quimisorción depende del conocimiento de la estequiometría de adsorción de los gases sobre metales. La estequiometría de adsorción se determina directamente por medida de la adsorción sobre un metal puro no soportado con área superficial conocida. Es comúnmente observado que la relación adsorbato-metal es cercana a la unidad para catalizadores en los cuales el tamaño de partícula es de 1 nm o menores, en cuyo caso todos los átomos metálicos están en la superficie.

En este trabajo de Tesis se estudió la adsorción de H_2 como molécula sonda mediante el método de quimisorción dinámica por pulsos. A partir del conocimiento de la estequiometría de adsorción ($\text{H}/\text{Pt}^{\text{s}}$) resulta muy sencillo llegar a la dispersión.

Las medidas se realizaron cuantificando el número de pulsos requeridos para alcanzar un plateau. El ensayo comienza con la reducción de la muestra y posterior barrido con gas inerte (Ar o He) a niveles térmicos suficientes (500°C) para que se produzca la desorción del hidrógeno. Luego se enfría a temperatura ambiente y se inyectan pulsos de H_2 , mientras se analiza la composición de salida del reactor con un detector de

conductividad térmica. La inyección de pulsos finaliza con la saturación de la superficie (la composición de salida es igual a la de entrada). El resultado de la quimisorción se obtiene integrando la cantidad de H_2 que quimisorbió la muestra al cabo de la serie completa de pulsos. Para los cálculos de superficie metálica y dispersión se asume el modelo de que cada átomo de H_2 es adsorbido por un átomo metálico. Conociendo el volumen de H_2 adsorbido se calculan los moles (mH_2) y átomos de hidrógeno (atH), correspondientes a ese volumen.

Los ensayos se realizaron en un equipo de quimisorción dinámico del grupo de trabajo (**Figura II-02**). Dicho equipo está equipado con una línea de Ar, una línea de H_2 para reducción del catalizador, válvulas de cuatro vías, detector TCD, horno calefactor con control de temperatura y válvula inyectora para los pulsos de H_2 .

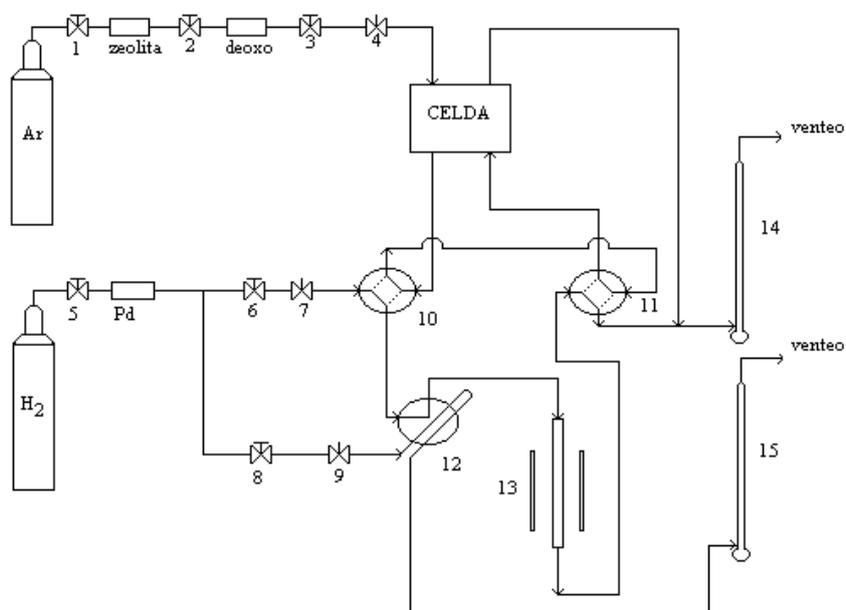


Figura II-02. Esquema del equipo de Quimisorción dinámico

Referencias:

1.2.3.5.6.8.- Válvulas ON-OFF

4.7.9.- Válvulas aguja

10.11.- Válvulas de cuatro vías

12.- Válvula inyectora

13.- Reactor

14.15.- Caudalímetros

II.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica directa, que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas. El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico. La fuente es un haz de electrones generados por efecto termoiónico y acelerados en un campo eléctrico (100 keV). Un sistema de lentes electromagnéticas (condensador) da una imagen reducida y focalizada de la fuente sobre la muestra. Esta debe ser muy fina (espesor del orden de 100 nm) para que permita a los electrones atravesar el objeto sin ser detenidos. Luego mediante otro sistema de lentes electromagnéticas se obtiene una imagen agrandada del objeto del orden de 10^6 veces. La experiencia se lleva a cabo en vacío (10^{-6} torr) para no perturbar el haz de electrones. La formación de la imagen puede realizarse con el sistema de imagen del campo claro o del campo oscuro. En el primer caso el diafragma está centrado sobre el haz central, sólo los electrones transmitidos sin difracción forman la imagen; aquéllos que se desviaron pueden ser detenidos. La partícula que difracta aparece entonces oscura sobre un fondo claro. Cuando la imagen se forma, por el contrario, con un rayo difractado y no con el principal, la partícula se ilumina en un campo oscuro. El uso de uno u otro depende de las características del material a observar.

Aunque con los microscopios modernos se pueden alcanzar resoluciones de 0,3 nm o mejores, en la práctica esto no debe esperarse por varias razones. Por ejemplo, una de ellas es que el soporte normalmente tiene gases adsorbidos que son desorbidos durante la irradiación, conduciendo a una disminución en el vacío del instrumento. Otro problema posible es que el soporte del catalizador es muchas veces aislante y puede hacer que la muestra se cargue eléctricamente, actuando así como una lente extra y degradando de esta manera la calidad de la imagen. También se debe tener en cuenta que la interacción entre el catalizador y la alta energía del haz electrónico puede hacer que los cristales aumenten sensiblemente la temperatura causando el sinterizado, fusión o evaporación del metal. Puede inducir incluso a cambios en la cristalinidad de las partículas.

En este trabajo de tesis se presenta la distribución de los tamaños de partícula, en forma de histogramas para cada una de las muestras analizadas, obtenidas a partir de las fotos tomadas de la pantalla utilizando el sistema de imagen del campo claro.

El diámetro medio de las partículas se obtuvo a partir del segundo momento de la distribución, denominado diámetro volumen-área, ya que éste se relaciona directamente con las medidas de quimisorción.

Para estimar el tamaño de partícula promedio, las partículas fueron consideradas esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado usando la siguiente expresión (**Ecuación II-09**).

$$d_{va} = \frac{\sum ni \cdot li^3}{\sum ni \cdot li^2} \qquad \text{Ecuación II-09}$$

Donde $li = d(\text{TEM})/\text{ac.u.}$; siendo $d(\text{TEM})$ el tamaño de las partículas obtenidos por TEM y ac.u. la arista de la celda unidad (cúbica centrada en las caras) para el metal estudiado (ni representa el número de partículas que tienen un diámetro li).

Los resultados de microscopia TEM presentados fueron adquiridos en un microscopio de transmisión electrónica JEOL 100 CX, con resolución nominal de 6\AA , operado con un voltaje de aceleración de 100kV y usando una magnificación de 100000x. Cada histograma fue trazado a partir de datos sobre muestras contando un mínimo de 200 partículas.

II.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para el análisis estructural de cristales. La técnica se basa en una “sonda” electromagnética con una longitud de onda ($\lambda=1,542\text{\AA}$) de magnitud muy similar al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente de unos \AA). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de forma “suave” lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva.

Los experimentos de difracción de rayos-X generalmente se realizan bombardeando un blanco metálico, generalmente Mo o Cu con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por un campo eléctrico muy fuerte 30-40 Kv. El haz de electrones ioniza electrones de la capa K (1s) de los átomos metálicos y los rayos-X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía L (2p) o M

(3p). Esto da lugar a las líneas de emisión características, $K\alpha$ y $K\beta$, que corresponden a las relajaciones, $L \rightarrow K$: $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ y $M \rightarrow K$: $K\beta_1$ y $K\beta_2$; respectivamente.

Al aumentar el número atómico, la energía de los rayos-X característicos aumenta siendo 1,542 Å (8,04 keV) la $K\alpha$ del Cu y 0,711 Å (17,44 keV) la $K\alpha$ del Mo.

Se puede seleccionar un haz monocromático, es decir con solo una longitud de onda, de la salida del tubo de rayos-X, mediante el uso de monocromadores o filtros apropiados. Así se dispone de la radiación monocromática que es uno de los elementos principales de un experimento de difracción de rayos-X.

En los difractómetros, los rayos X provienen de un tubo sellado convencional con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir sobre la muestra. El barrido se realiza sincronizadamente entre θ - 2θ , es decir mientras la muestra avanza un ángulo θ el detector avanza un ángulo 2θ . De esta forma en todo momento se mantiene la geometría θ - 2θ y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

Al impactar un haz de rayos X sobre un grupo de átomos que constituyen un plano cristalográfico, el mismo es dispersado en dos direcciones con propiedades especiales. Las direcciones corresponden a la continuación del haz en la dirección original y a la reflexión del haz por el plano sobre el cual están los átomos. En ambos casos la distancia entre el frente de onda incidente y un átomo, y el nuevo frente de onda es la misma para todos los átomos localizados sobre el plano. La transmisión a través del plano llevada a cabo por los átomos es entonces equivalente a la reflexión por el plano. Si se mide la intensidad del haz que ha sido difractado, la ley de Bragg permite obtener valores de distancias interplanares de la red cristalina: $n\lambda = 2d \sin\theta$ donde n es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre los planos y 2θ es el ángulo formado entre el haz incidente y el haz reflejado.

Las experiencias de rayos X presentados en éste trabajo de tesis se llevaron a cabo en un Goniómetro Philips 3020 con un controlador PW 3710, empleando radiación Cu- $K\alpha$, filtro de Ni, 35 kV-40 mA. No se utilizó monocromador. El barrido fue realizado entre 20° y 70° con paso de $0,02^\circ$ y 2 s/paso.

Para determinar los parámetros estructurales y microestructurales de las fases cristalinas identificadas, los difractogramas fueron analizados con el programa FULLPROF, que es un paquete basado en el método de Rietveld. Dicho método de refinamiento estructural se basa en un procedimiento matemático para ajustar un difractograma experimental con uno teórico realizado en base a un modelo

crystalográfico y a parámetros experimentales. Se trata de lograr minimizar la diferencia matemática entre las intensidades observadas y las calculadas, punto a punto sobre todo el espectro. Para la determinación de parámetros de celda de las fases presentes, se utilizó alúmina como patrón interno para corregir el desplazamiento vertical de la muestra.

La determinación de tamaños cristalinos D se realizó utilizando la relación de Scherrer donde θ es el ángulo de reflexión y B es el ancho de pico:

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ecuación II-11}$$

Para el ajuste de los parámetros instrumentales correspondientes, ancho de los picos de difracción, se utilizó una muestra altamente cristalina de cuarcita natural, como patrón.

A partir de los parámetros de celda refinados, se aplicó la Ley de Vegard (Relación lineal entre los parámetros de red y la composición de una solución sólida/aleación expresada en función de la fracción molar) para determinar la composición tanto de las fases $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, como de la aleación PtNi.

$$\text{Ley de Vegard: } a_{ss} = a_2x_2 + (1-x_2)a_1 \quad \text{Ecuación II-12}$$

$$\text{Despejando, } x_2 = (a_{ss} - a_1)/(a_2 - a_1)$$

Donde a_1 y a_2 son los parámetros de celda cúbicos de las fases puras, y a_{ss} es el parámetro de celda de la solución sólida y x_2 es la fracción molar de la fase de mayor a_0

Los parámetros de celda de las sustancias puras utilizados son:

$$a_0 (\text{CeO}_2) = 5,4113 \text{ \AA} \text{ (PDF: 00-034-0394)}$$

$$a_0 (\text{ZrO}_2) = 5,090 \text{ \AA} \text{ (PDF 00-027-0997)}$$

$$a_0 (\text{Pt}) = 3,9231 \text{ \AA} \text{ (PDF 00-004-0802)}$$

$$a_0 (\text{Ni}) = 3,5238 \text{ \AA} \text{ (PDF 00-004-0850)}$$

II.3.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) es utilizada para la caracterización química de sólidos. Es altamente sensible y no depende de ninguna propiedad específica del sólido, sino solamente de su reducibilidad. Esta técnica se basa en la reducción de un sólido por un gas, al mismo tiempo que la temperatura del sistema varía de manera predeterminada. De esta forma puede obtenerse un diagrama de reducción en función de la temperatura, que presenta una serie de picos. Cada uno de ellos representa el proceso de reducción de una especie química particular del sólido. La posición del pico en el diagrama es determinada por la naturaleza química y el entorno de la especie química [18].

Durante la experiencia de TPR, la corriente de gas (H_2-N_2) que ingresa al sistema, pasa a través de dos trampas, una de retención de oxígeno y la otra para retener agua. Luego esta corriente es dirigida a través de una de las ramas de la celda de conductividad térmica. Una vez que deja la celda, fluye a través del reactor que contiene una cantidad conocida de muestra a reducir (lecho fijo). El reactor se calienta siguiendo una programación lineal de temperatura (usualmente $10^\circ C \text{ min}^{-1}$). Los gases que salen del mismo se hacen pasar por una trampa conteniendo un tamiz molecular para retener el agua formada durante el proceso de reducción; y finalmente son conducidos a la otra rama de la celda de conductividad, la que detecta los cambios producidos en la concentración de H_2 . Dado que el flujo de gas es constante, el cambio en la concentración de H_2 es proporcional a la velocidad de reducción. La señal de la celda es adquirida y procesada por un equipo convencional.

En el presente estudio, los diagramas de TPR se obtuvieron trabajando con una mezcla de 10% de H_2 y 90% de N_2 , a un caudal de 20 mL/min, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$. Se utilizó el equipo existente en el CINDECA que se muestra en el siguiente esquema (**Figura II-03**):

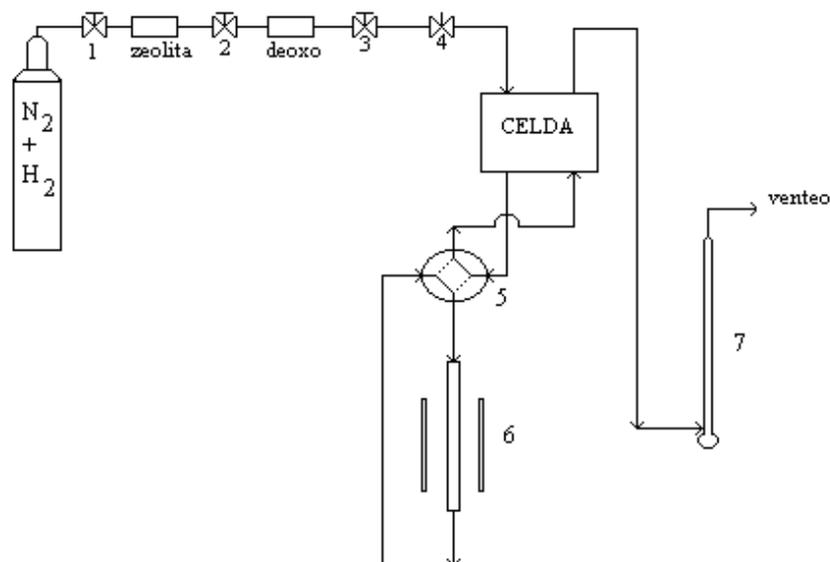


Figura II-03. Esquema del equipo de Reducción a Temperatura Programada

Referencias:

- 1.2.3.- Válvulas ON-OFF de la línea de mezcla N_2 - H_2
- 4.- Válvula aguja de la línea de mezcla N_2 - H_2
- 5.- Válvula de cuatro vías
- 6.- Reactor
- 7.- Caudalímetro de línea de mezcla

II.3.6. Reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA)

Las propiedades finales de un catalizador dependen marcadamente de la naturaleza de la interacción precursor-soporte generada durante la etapa de preparación. Para determinar las propiedades ácido-base de los soportes se llevó a cabo una caracterización de la acidez superficial.

La reacción de descomposición catalítica de isopropanol es extremadamente sensible a la distribución y fuerza de los sitios ácidos y básicos presentes en los sistemas catalíticos, lo que la hace adecuada como reacción de caracterización. Cuando se produce la descomposición de isopropanol (IPA) por medio de un sólido puede ocurrir una reacción de deshidrogenación, obteniéndose acetona (A) e hidrógeno como productos, o reacciones de deshidratación que originan propileno (P) y agua o diisopropil éter y agua (DIE) (**Figura II-04**).

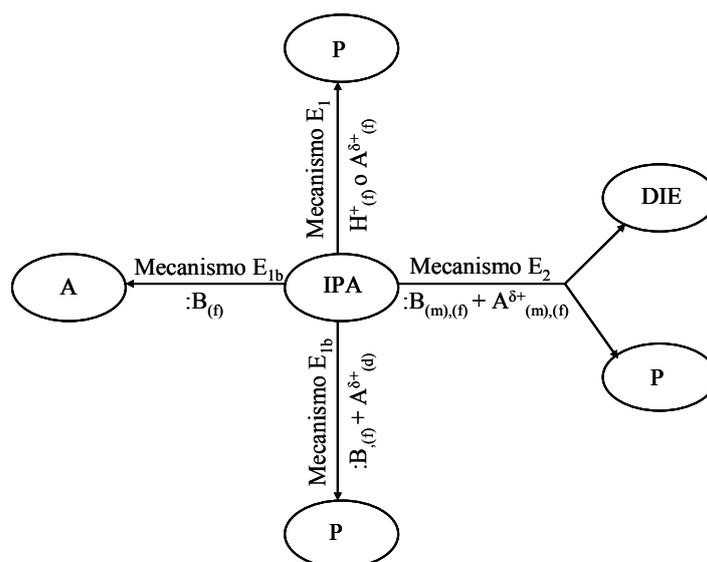


Figura II-04. Mecanismos de reacción para la descomposición del IPA sobre soportes ácidos o básicos. :B indica sitio básico; d, m, f indican débil, medio y fuerte respectivamente. $A\delta^+$ sitio ácido de Lewis

La deshidratación de isopropanol es catalizada por sitios ácidos mientras que la deshidrogenación, en ausencia de metales, es catalizada por sitios ácidos y básicos a través de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidratación se interpreta como una medida de la acidez mientras que la relación entre la velocidad de deshidrogenación y la velocidad de deshidratación, como una medida de la basicidad de los materiales analizados. La fuerza ácida de una gran variedad de óxidos ha sido evaluada por Gervasini y col. [19], empleando la descomposición de isopropanol como reacción test. Si se modifican las propiedades ácido-base superficiales, se modifica la selectividad, lo que constituye el motivo principal por el que se utiliza esta reacción para evaluar los centros activos ácidos y básicos.

Para determinar cualitativamente si hay diferencias en las propiedades ácido-base superficial de los soportes utilizados en este estudio, se evaluó la conversión de isopropanol (IPA) y distribución de productos en la reacción de descomposición de isopropanol en el rango de 150 a 300 °C, a presión atmosférica y en ausencia de oxígeno. La alimentación consiste de 4,5% de isopropanol en helio, con un flujo de 40 mL/min. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa usando una columna de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W, empleando detector de conductividad térmica.

II.3.7. Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente (ν_0) se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético. La molécula vuelve a su estado energético inicial y el fotón dispersado tiene una frecuencia ν_0 igual a la incidente, dando lugar a la denominada dispersión Rayleigh.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia diferente que el fotón incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre el fotón y la molécula); en este caso se pueden dar dos fenómenos: si el fotón dispersado tiene una energía menor al incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula ($\nu_0 - \nu_r$) a este tipo de dispersión se la conoce como dispersión Raman Stokes. Si el fotón dispersado tiene una energía mayor al incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón a ($\nu_0 + \nu_r$) a este tipo de dispersión se la conoce como dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Los ensayos por espectroscopia Raman presentados en esta tesis fueron realizados en un equipo Jovin Yvon-Horiba Labram 800 equipado con un detector CCD y con una fuente de excitación Láser cuya longitud de onda es de 532 nm (He-Ne).

II.3.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica XPS es una técnica de sumo interés en catálisis ya que permite aportar respuestas a dos cuestiones fundamentales: las concentraciones relativas de los diferentes componentes de un catalizador en las primeras capas superficiales (15-50 Å) y el estado de oxidación de los diferentes elementos y/o el carácter covalente de los enlaces metal-ligando. Además, es una técnica que permite la determinación de todos los elementos excepto el hidrógeno y el deuterio.

La espectroscopia fotoelectrónica se basa en un proceso de entrada de un fotón/salida de un electrón. La energía del fotón incidente viene dada por la ecuación:

$$E = h\nu \quad \text{Ecuación II-13}$$

donde h es la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J s) y ν la frecuencia (Hz) de la radiación. La espectroscopia fotoelectrónica utiliza fuentes de radiación monocromática (ésto es, fotones de energía fija). Como fuentes de excitación se usa las líneas $K\alpha_{1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente. En XPS, el fotón es absorbido por un átomo en una molécula o sólido, conduciendo a la ionización y la emisión de un electrón de las capas internas del átomo.

La distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos (es decir, el número de fotoelectrones emitidos en función de su energía cinética) puede medirse utilizando un analizador de energía electrónica apropiado, y de ese modo registrar el espectro fotoelectrónico. El proceso de fotoionización puede ser considerado de diversas maneras, una de ellas es considerar el proceso global como sigue:



El principio de conservación de energía requiere que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad \text{Ecuación II-15}$$

Dado que la energía del electrón sólo aparecerá como energía cinética (KE), esta ecuación puede reacomodarse para dar la energía cinética del fotoelectrón emitido:

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad \text{Ecuación II-16}$$

El término entre paréntesis representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el átomo neutro, y se lo denomina la “energía de enlace” o “binding energy” (BE) del electrón. Si introducimos esta definición, encontramos la conocida relación:

$$KE = h\nu - BE \quad \text{Ecuación II-17}$$

La energía de enlace se define como la diferencia entre la energía del estado fundamental inicial (E_i) y el estado final (E_f) con la vacancia electrónica creada por la partida del electrón eyectado:

$$BE = E_f^{N-1} - E_i^N \quad \text{Ecuación II-18}$$

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ($\leq 1,5$ keV) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo electrones emitidos o que han interaccionando en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra). La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Por esto, la preparación y manipulación de la muestra es cada vez más importante en los estudios por XPS. Hay que mencionar que al emitir los electrones, la muestra queda cargada positivamente. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra (y otros factores) las energías que se detectan están sujetas a una desviación que hay que calibrar. Este paso se conoce como calibración del cero de energía y es un problema muy difícil de corregir con exactitud.

La composición superficial puede determinarse por la relación área/pico utilizando: los valores de fotoionización transversal reportados por Scofield [20] (Ecuación II-19), o los factores de sensibilidad atómica derivados de los factores respuesta empíricos reportados por Wagner y col. [21] (Ecuación II-20).

$$\frac{(nA)}{(nB)} = \frac{\left(\frac{I_A}{\sigma_A} \right)}{\left(\frac{I_B}{\sigma_B} \right)} \quad \text{Ecuación II-19}$$

σ_A y σ_B : valores de fotoionización transversal determinados a partir de los espectros.

I_A y I_B : intensidades de la señal XPS

$$\frac{(nA)}{(nB)} = \frac{\left(\frac{I_A}{S_A} \right)}{\left(\frac{I_B}{S_B} \right)} \quad \text{Ecuación II-20}$$

S_A y S_B son valores determinados a partir de los factores de respuesta empíricos

En general los dos métodos de análisis presentan buena concordancia en los resultados reportados. El error en el análisis superficial cuantitativo por XPS es del orden del 10%. Los espectros XPS fueron realizados en un equipo Leybold Heraeus LHS10, operado en modo FAT, con radiación Al K α (1486,6 eV).

El comportamiento espectroscópico del Ce es muy complejo debido a los multipletes de la señal. Para el ajuste de los datos experimentales se empleó la técnica denominada “multiplet splitting”, para ello fueron fijadas las separaciones entre los picos de Ce⁺³ y Ce⁺⁴ y las intensidades de dichas señales. Los análisis de datos incluyen smoothing, remoción de las bandas satelitales, substracción de línea de base del tipo Shirley y ajuste de las curvas utilizando una mezcla de funciones Gaussiana-Lorentziana por ajuste de mínimos cuadrados (CASA XPS software). Los valores de energía de enlace (BE) fueron referenciados al C1s a 285,0 eV y medidos con una precisión de $\pm 0,2$ eV.

II.3.9. Espectroscopia de Absorción de Rayos X (EXAFS)

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) comprende a la espectroscopia de absorción extendida de estructura fina (EXAFS) y la espectroscopia de absorción de la estructura cerca del borde (XANES). En particular, EXAFS se refiere a la variación sinusoidal del coeficiente de absorción de rayos X en función de la energía del fotón de

rayos X, que ocurre luego de cada borde de absorción de un elemento, típicamente entre los 50 y los 1000 eV; mientras que la región XANES se extiende en 50 eV antes y después de dicho borde. En esta zona se registra la absorción asociada con las transiciones electrónicas de los fotoelectrones entre los diferentes niveles de energía accesibles.

Estas técnicas analíticas brindan información estructural de una muestra a partir del análisis del espectro de absorción de rayos X. Esto permite determinar el entorno químico de un elemento, en términos de número y tipo de vecinos, distancias interatómicas y desórdenes estructurales. Esta determinación está restringida a una distancia entre los 2 y los 8 Å del radio del elemento analizado.

Los rayos X pueden ser absorbidos por los átomos de una molécula. Generalmente, la proporción de rayos X absorbidos (el coeficiente de absorción μ_x) decrece a medida que la energía se incrementa, pero a ciertos valores de energía, específica para cada elemento, se observa un incremento repentino en la cantidad de energía absorbida. Estas energías corresponden a la expulsión de un electrón del átomo en cuestión (ionización). El electrón expulsado puede ser analizado como una onda, viajando hacia el exterior del átomo absorbente, con una energía cinética dada por:

$$E = E_x - E_o \qquad \text{Ecuación II-21}$$

Donde: E_x es la energía del fotón y E_o es la energía de unión del electrón.

El incremento en la absorción en el borde ocurre cuando la energía del rayo X incidente iguala al umbral de energía necesario para expulsar un electrón [22]. A efectos de ilustrar este fenómeno la **Figura II-05** muestra el comportamiento típico de átomos de un elemento de transición, donde es posible reconocer cuatro bordes debido a electrones K y L.

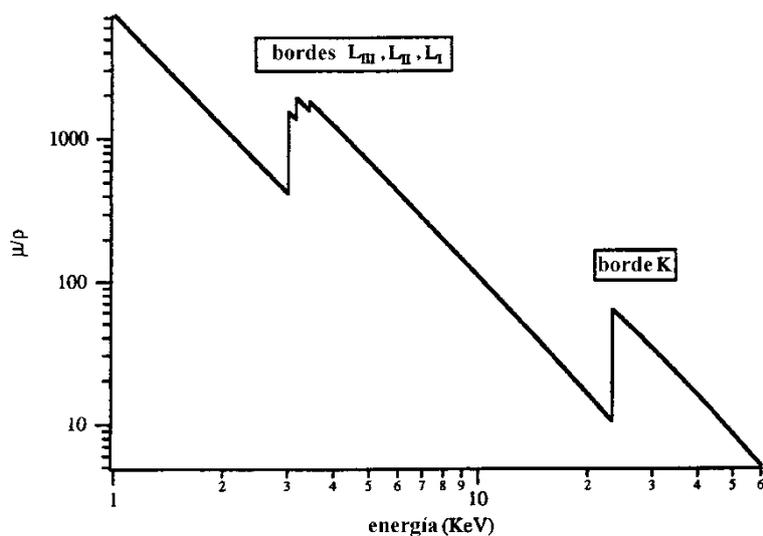


Figura II-05. Espectro de absorción de átomos metálicos

Fuente: Vlaic G. y col. [23]

Donde μ/ρ es el coeficiente de absorción másico de Rayos X.

La energía del borde es característica en átomos aislados, de esta forma el espectro de absorción de una muestra exhibe muchos bordes en los que la energía umbral iguala a la de los elementos contenidos en ella. Esta afirmación constituye una aproximación dado que estrictamente los niveles de energía de los elementos se desplazan ligeramente (en energía) de acuerdo a las características de su entorno.

Modelos simples de absorción de rayos X predicen un descenso gradual monótono del coeficiente de absorción con el incremento en la energía más allá del borde de absorción. Tal comportamiento se observa en el caso de un átomo aislado, en el que el fotoelectrón se propaga como una onda isotrópica no perturbada. En cambio la presencia de otros átomos alrededor del átomo absorbente genera oscilaciones en el coeficiente de absorción cerca del borde. Estas oscilaciones provienen de la dispersión de los electrones emitidos por los átomos vecinos y de esta manera el espectro de absorción de la estructura en la región posterior al borde se refiere a la distribución radial de los átomos en la muestra. En consecuencia, por el análisis de esta estructura (frecuencia y amplitud de las oscilaciones) se puede obtener información acerca del entorno del elemento absorbente.

La oscilación EXAFS está estrictamente relacionada al fenómeno de interferencia. La amplitud de dispersión total depende del tipo y número de vecinos. El tipo de

interferencia, para una dada energía del fotoelectrón, depende de la distancia entre el átomo emisor y el átomo dispersor y de su naturaleza, de esta manera la señal EXAFS contiene también información de las distancias interatómicas.

La señal EXAFS $\chi(k)$ se define matemáticamente de acuerdo a:

$$\chi(k) = \frac{\mu_x - \mu_{1x}}{\mu_{1x}} = \frac{\mu_x}{\mu_{1x}} - 1 \quad \text{Ecuación II-22}$$

donde μ_x es el coeficiente de absorción experimental y μ_{1x} es el coeficiente de absorción atómico intrínseco. La señal se divide por μ_{1x} a los efectos de su normalización [24].

La técnica EXAFS requiere una fuente de rayos X policromática de alta intensidad, en un rango de energía desde 100 eV hasta 30 keV, como por ejemplo, la luz sincrotrón. Esta produce radiación de rayos X por aceleración de pulsos de electrones a una velocidad aproximada a la de la luz, en un camino circular de alrededor de 20 metros de radio. La **Figura II-06** muestra una típica línea de EXAFS trabajando en modo transmisión.

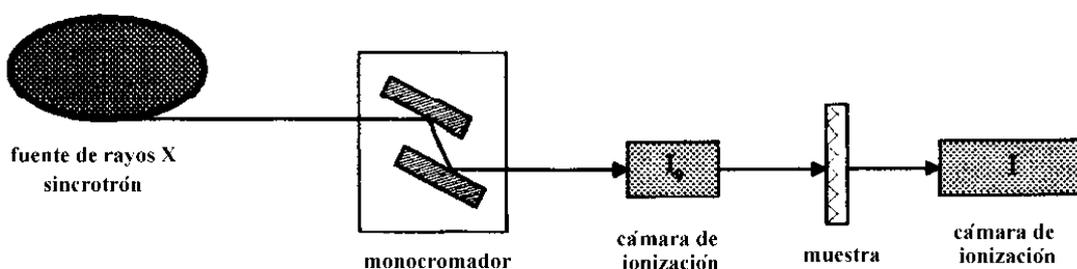


Figura II-06. Esquema de la línea EXAFS

El monocromador permite obtener fotones con una energía fija o hacer un barrido de energía por debajo y por encima del borde de absorción de interés; el mismo está compuesto de dos monocristales paralelos del mismo índice de Miller. Los espectros experimentales se registran variando la energía desde aproximadamente 100 eV por debajo del borde hasta 1000 eV por encima de éste.

Como es bien conocido, la ley de Lambert-Beer relaciona las intensidades I_0 del rayo incidente e I del rayo transmitido con el coeficiente de absorción, de acuerdo a:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu x \quad \text{Ecuación II-23}$$

Existen dos maneras de medir el coeficiente de absorción μ de una muestra. El método más utilizado es el de transmisión, el cual mide la intensidad del flujo de fotones antes y después de atravesar la muestra, con dos cámaras de ionización. Si I_0 e I son las intensidades medidas, el coeficiente de absorción μ de la muestra puede obtenerse a partir de la **Ecuación II-23**.

En el caso de muestras muy diluidas (catalizadores conteniendo menos del 1% de metal soportado) es recomendable utilizar el método de fluorescencia.

La señal EXAFS cruda está formada por muchas ondas sinusoidales. La transformada de Fourier (FT) es la herramienta estándar utilizada para la separación de frecuencias. Esta operación transforma cada componente sinusoidal en un pico en la FT. La función resultante puede ser interpretada como la distribución radial de centros dispersores.

Una vez que diferentes valores de distancia R han sido separados, se lleva a cabo la transformada de Fourier inversa. Cada pico es transformado individualmente y el resultado de esta operación es una función $\chi_i(k)$. A partir de esta función se pueden obtener los parámetros estructurales por medio de un procedimiento de ajuste utilizando funciones de fase y amplitud, los que deben ser introducidos a través de una referencia experimental o calculados a partir de simulaciones teóricas del proceso de dispersión. De esta manera EXAFS permite obtener números de coordinación, distancias interatómicas y estimar desórdenes alrededor del átomo central.

Los experimentos EXAFS en esta Tesis fueron realizados en la línea XAFS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Los espectros fueron medidos en los bordes K-Ni (8333 eV) y L3-Pt (11564 eV) empleando un cristal monocromador de Si (111). Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y en modo de transmisión. Las muestras fueron montadas en un porta muestra con ventanas de kapton y selladas en atmósfera de Ar para evitar el contacto con el aire. La información EXAFS fue extraída del espectro de absorción utilizando métodos convencionales, empleando el software Athena y el análisis posterior fue realizado usando el software Artemis [25]. La información de fase y amplitud fueron calculadas

haciendo uso de la rutina FFFF [26]. Para la calibración de cada espectro se midió simultáneamente con la muestra un film del metal de referencia.

II.4. Evaluación catalítica

II.4.1. Esquema y descripción del equipo de reacción

Para la realización de los ensayos de las reacciones en fase líquida (APR) se utilizó un reactor tipo Batch de acero inoxidable de 100 mL de capacidad (HIP) (**Figura II-07** y **Figura II-08**). El reactor puede operar a altas presiones, y se encuentra calefaccionado por medio de un horno eléctrico y provisto de agitación magnética. El equipo tiene conectado un manómetro de aguja para el rango entre 0 a 100 bar y un manómetro digital que permite registrar la presión durante el transcurso de la reacción mediante un software de adquisición de datos.

El sistema de reacción posee válvulas que permiten el ingreso de N_2 o H_2 para la presurización inicial del reactor y también para la toma de muestra de gases o líquidos. La línea de toma de muestra se compone de un tramo relleno de sílica gel con el objetivo de retener humedad y posteriormente se encuentra un septum que permite la toma de muestra gaseosa.

La temperatura de reacción se controla utilizando una termocupla tipo K, que se encuentra alojada en una vaina de acero inoxidable en el interior del reactor. Esta termocupla se encuentra conectada al controlador de temperatura permitiendo registrar la temperatura del reactor mediante un software de adquisición de datos.

El reactor se calefacciona mediante una resistencia eléctrica provista de un controlador de temperaturas.



Figura II-07. Sistema de reacción

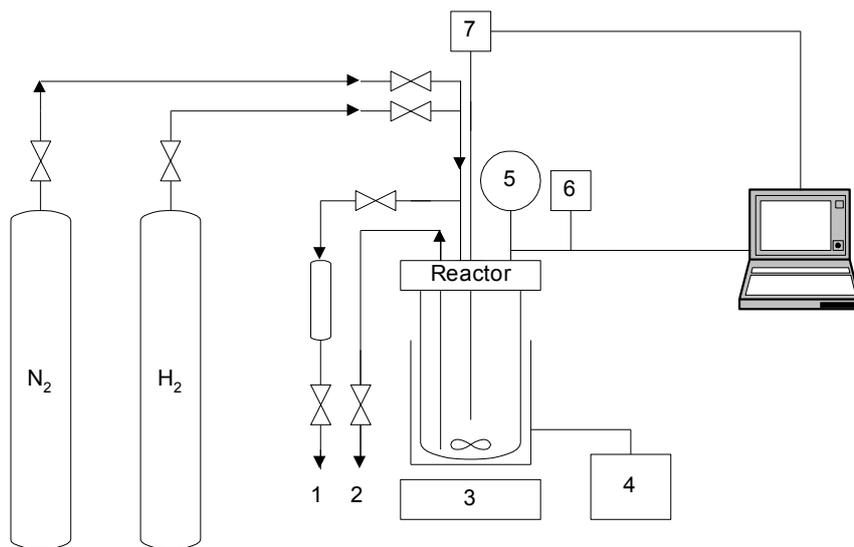


Figura II-08. Esquema del sistema de reacción

Referencias:

- 1- sistema toma muestra de gases
- 2- sistema toma muestra de líquidos
- 3- agitador magnético
- 4- controlador de temperatura
- 5- manómetro de aguja
- 6- lector de presión digital
- 7- lector de temperatura

El equipo de reducción ex situ consiste en un tubo de cuarzo de 8 mm de diámetro interno. Este tubo de cuarzo se encuentra calefaccionado por un horno eléctrico provisto de un controlador de temperatura que permite la programación de rampas de temperatura controladas. La temperatura se mide a través de una termocupla tipo K alojada entre el reactor y el horno, y conectada a un lector digital de temperaturas. En el ingreso al reactor se encuentra una válvula reguladora de caudal. Las líneas de ingreso al reactor permiten la alimentación de flujo de nitrógeno puro o hidrógeno puro.

II.4.2. Procedimiento del test de reacción

El reactor se carga con la solución líquida de glicerol en agua y se incorpora luego el catalizador pre-reducido. Una vez que se cierra el reactor, se purga con inerte y se presuriza en la atmósfera deseada (N₂ puro, o H₂ puro).

La presión inicial fue elegida teniendo en cuenta la temperatura de reacción, de manera de evitar que ocurra una vaporización mayor al 10%. En la **Tabla II-02** se muestran algunos ejemplos.

Tabla II-02. Equivalencia entre Presión inicial a temperatura ambiente y la Presión alcanzada a la temperatura de reacción

P_{inicial} (bar)	T_{reacción} (°C)	P_{Treacción} (bar)	% vaporización
1	225	25	10
4	200	16	2
4	225	22	5
12	200	26	5
12	225	35	6,5
12	250	44	9

El tiempo de reacción se considera a partir del momento en que la temperatura del reactor alcanza el valor deseado. Para proceder a la toma de muestras, el reactor es rápidamente enfriado y una vez alcanzada la temperatura ambiente se toma muestra de los productos gaseosos en primer lugar. Posteriormente se abre el reactor y se toma la muestra líquida. Finalmente se procede a extraer y separar por filtración el catalizador.

II.4.3. Análisis de los productos de reacción

Los productos gaseosos, tales como H₂, N₂, CH₄, CO y CO₂, se identificaron y cuantificaron por cromatografía gaseosa con detector de conductividad térmica (CG/TCD) en un cromatógrafo Shimadzu equipado con columna Hayesep D 100-120 de 10 m de longitud y un diámetro de 1/8”.

La identificación de los productos líquidos se realizó mediante espectrometría de masas, mientras que su cuantificación se llevó a cabo por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (CG/FID/MS) en un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050A. Este equipo, con detector de ionización de llama (FID) está conectado a un bus modulador de comunicaciones Shimadzu CBM-102 y software procesador e integrador de datos cromatográficos, modelo CLASS GC-10 C. Para la separación de los distintos productos se utilizó una columna 19091S-001 HP PONA 50 m, 0,2 mm, 0,5 μm. Las condiciones cromatográficas utilizadas así como también las calibraciones de los reactivos y productos de reacción se detallan en el **ANEXO II**.

II.4.4. Cálculos de conversión y selectividad

La actividad catalítica se expresa como conversión a productos gaseosos X^G, conversión a productos líquidos X^L, y conversión total de reactivo.

$$X^G = \frac{N_{CO} + N_{CO_2} + N_{CH_4}}{n \times N_i^o} \times 100 \quad \text{Ecuación II-24}$$

Donde: N_{CO}, N_{CO₂}, N_{CH₄} = moles de CO, CO₂ y CH₄ en los productos gaseosos y N_i^o = moles iniciales de reactivo, n = número de átomos de carbono en la molécula de reactivo (n=3, para glicerol).

$$X^T = \frac{N^o - N^f}{N^o} \times 100 \quad \text{Ecuación II-25}$$

$$X^L = X^T - X^G \quad \text{Ecuación II-26}$$

donde,

N^o = moles iniciales de glicerol

N^f = moles finales de glicerol

La selectividad a productos carbonados (SCO_2 , SCO , SCH_4 , SC_1 , SC_2 y SC_3) y la selectividad a H_2 (SH_2), fueron definidas según:

$$SC_n \% = \frac{(\text{moles de producto "n"}) \times (\text{numero de átomos de C en el producto "n"})}{\text{moles de glicerol consumido} \times 3} \times 100$$

Ecuación II-27

$$SH_2 \% = \frac{\text{moléculas de } H_2 \text{ producido}}{\text{átomos de C en los productos gaseosos}} \times \frac{1}{R} \times 100$$

Ecuación II-28

Donde R es la relación H_2/CO_2 de 7/3 para el reformado de glicerol.

Por último se presenta el rendimiento a H_2 , el cual se calcula según la ecuación:

$$RH_2 \% = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ producido}}{\text{moles de glicerol inicial} * 7} \times 100$$

Ecuación II-29

II.4.5. Repetibilidad de resultados

A continuación se presentan resultados en el reformado en fase líquida (APR) de glicerol empleando el catalizador 1PtAl, a 225°C y 1 atm de presión de N_2 inicial.

Tabla II-03. Resultados de APR de glicerol

APR de glicerol	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Valores medios	Varianza	Desv. Est.
X ^G (%)	15	20	16	14	16,3	6,9	2,6
X ^L (%)	12	14	9	10	11,3	4,9	2,2
X ^T (%)	27	34	25	24	27,5	20,3	4,5
SH ₂ (%)	72	69	84	83	77	58	7,6
SCO (%)	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1	0,1	0,3
SCH ₄ (%)	4,9	5,1	7,2	5,3	5,6	1,1	1,1
SCO ₂ (%)	51,5	52,8	57,2	51,7	53,3	7,1	2,7
Smetanol (%)	1,8	1,5	1,4	1,4	1,5	0,0	0,2
Setanol (%)	7,2	5,3	7,1	6,1	6,4	0,9	0,9
S1-propanol (%)	0,5	2,0	0,8	1,6	1,2	0,5	0,7
Sacetol (%)	1,4	3,4	1,2	2,2	2,1	0,9	1,0
Setilenglicol (%)	2,8	1,9	3,4	3,3	2,8	0,4	0,7
Spropilenglicol (%)	21,1	20,5	12,9	20,2	18,7	15,2	3,9

En la **Tabla II-03** se puede observar los valores medios para las medidas catalíticas, la varianza y la desviación estándar de los datos extraídos. Los valores de varianza y desviación estándar indican que se obtuvo buena repetibilidad en los ensayos de APR en el reactor de estudio.

II.5. Referencias

- [1] Maatman R, Prater C. *Industrial and Engineering Chemistry* 49 (1957) 253
- [2] Le Page JF. “Catalyse de contact” cap V, p 144, IFP, Ed. Technip. (1978)
- [3] George A. Parks *Chemical Reviews* 65(2) (1965) 177–198
- [4] Santori GF, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, (2000)
- [5] Gonzalez RD, Miura H. *Catalysis Reviews* 36(1) (1994) 145
- [6] Goguet A, Aouine M, Cadete Santos Aires FJ, De Mallmann A, Schweich D, Candy JP. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 135–144
- [7] U.S.Patent 4456775 (1986).
- [8] Travers Ch, Bournonville JP, Martino G. *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Verlag-Chemie* 4 (1984) 891
- [9] Margitfalvi J, Szabo S, Nagy F. *Studies in Surface Science and Catalysis* 27 (1986) 373

- [10] Basset JM, Candy JP, Choplin A, Dufour P, Louessard P, Santini C. "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals" (Eds. M. Guisnet y col.), Elsevier, 1 (1988)
- [11] Aduriz HR, Bodnariuk P, Coq B, Figueras F. *Journal of Catalysis* 119 (1989) 97
- [12] Ferretti OA, Lucas C, Candy JP, Basset JM, Didillon B, Lepeltier F. *Journal of Molecular Catalysis* 103 (1995) 125
- [13] Didillon B, Candy JP, Lepeltier F, Ferretti OA, Basset JM. *Studies in Surface Science and Catalysis* 78 (1994) 203
- [14] Reyes P, Aguirre MC, Fierro JLG, Santori G, Ferretti O. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184 (2002) 431–441.
- [15] Santori Gerardo F, Casella Mónica L, Siri Guillermo J, Adúriz Hugo R, Ferretti Osmar A. *Applied Catalysis A: General* 197 (2000) 141–149
- [16] Santori Gerardo F, Moglioni Albertina G, Vetere Virginia, Moltrasio Iglesias Graciela Y, Casella Mónica L, Ferretti Osmar A. *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 215–223
- [17] Brunauer S Emmett P, Teller E. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309
- [18] Jones A, McNicol B. "Temperature Programmed Reduction for Solid materials Characterization". New York, (1986)
- [19] Gervasini A, Fenyvesi J, Auroux A. *Catalysis Letters*, 43 (1997) 228
- [20] Scofield JH. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomenon* 8 (1976) 129
- [21] Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy". G. E. Muilenberg Ed. Minnesota (1978)
- [22] McMaster W.H., del Grande N.K., Mallet J.H., Hubbel J.H. "Compilation of X-ray cross sections" UCPL-50174 sec. II rev. 1 (1969)
- [23] Vlaic G, Andreatta D, Colavita PE. *Catalysis Today* 41 (1998) 261
- [24] Teo BK. "EXAFS: *Basic Principles and Data Analysis*", Springer Berlin (1986)
- [25] Ravel B, Newville M. *Journal of Synchrotron Radiation* 12 (2005) 537–541
- [26] Zabinsky SI, Rehr JJ, Ankudinov A, Albers RC, EllerMJ. *Physical Review B* 52 (1995) 2995

Capítulo III

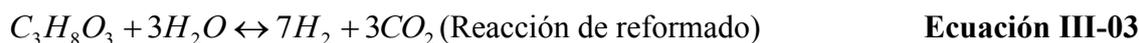
Determinación de condiciones experimentales y esquema de reacciones

Capítulo III. Determinación de condiciones experimentales y esquema de reacciones

III.1. Introducción

En este capítulo se presentan los primeros resultados de los ensayos experimentales de la reacción de reformado del glicerol en fase líquida (APR).

Las reacciones globales que han sido reportadas en el reformado del glicerol son:



Sin embargo, hay otras reacciones laterales que producen principalmente alcoholes que se encuentran en la fase líquida.

Empleando un catalizador 2% p/p Pt/ γ -Al₂O₃ obtenido por intercambio iónico (2PtAl) se logró estudiar el efecto de las principales variables operativas (temperatura, presión, masa de catalizador y tiempo de reacción) sobre los productos de reacción.

El objetivo del reformado en fase líquida es el de producir hidrógeno, sin embargo la selectividad a H₂ se encuentra amenazada a causa de las reacciones posteriores en la fase gaseosa y a reacciones paralelas en la fase líquida.

De manera de identificar los principales compuestos intermediarios y laterales de reacción, se realizaron ensayos de APR sobre 2PtAl con etilenglicol, propilenglicol, acetol, metanol y etanol para determinar la diferente reactividad de estos compuestos a las reacciones de ruptura C-C y C-O.

III.2. Determinación de condiciones experimentales

III.2.1. Verificación de la ausencia de control difusional

El efecto de la variación de la masa de catalizador en el APR del glicerol se estudió analizando el efecto del transporte intraparticular, aplicando el método de Madon-Buodart [1]. Se determinó la velocidad de reacción utilizando catalizadores Pt sobre γ - Al_2O_3 con diferentes cargas metálicas (1 y 2 % p/p) y dispersión metálica similar entre sí (0,8 y 0,71, respectivamente), ambos catalizadores fueron obtenidos por intercambio iónico (1PtAl y 2PtAl).

Elegidas las condiciones de presión y temperatura, se construye el gráfico del logaritmo de la velocidad de reacción en $\mu\text{moles producidos de CO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ versus el logaritmo de la concentración superficial de Pt. Según el método de Madon Buodart si la pendiente de la recta es unitaria significa que no hay influencia de las etapas de transporte en la determinación experimental de la velocidad de reacción.

Los soportes fueron molidos en tamices de mesh 120–230 (con tamaños de partícula entre 63 y 125 μm).

La **Figura III-01** muestra los resultados para 2 condiciones de trabajo: 225 °C y 1 bar de presión de N_2 inicial y 250 °C y 12 bar de presión de N_2 inicial con una solución al 10 % p/p de glicerol, tiempo de reacción 2 h, utilizando los catalizadores 1PtAl y 2PtAl. Como se puede observar en la **Figura III-01**, debido a que la pendiente de la línea de tendencia es aproximadamente igual a la unidad (0,9996 y 1,0408 para 225 y 250 °C, respectivamente), se puede afirmar que en estas condiciones se satisface el criterio de Madon–Boudart y se asegura la ausencia de limitaciones difusionales.

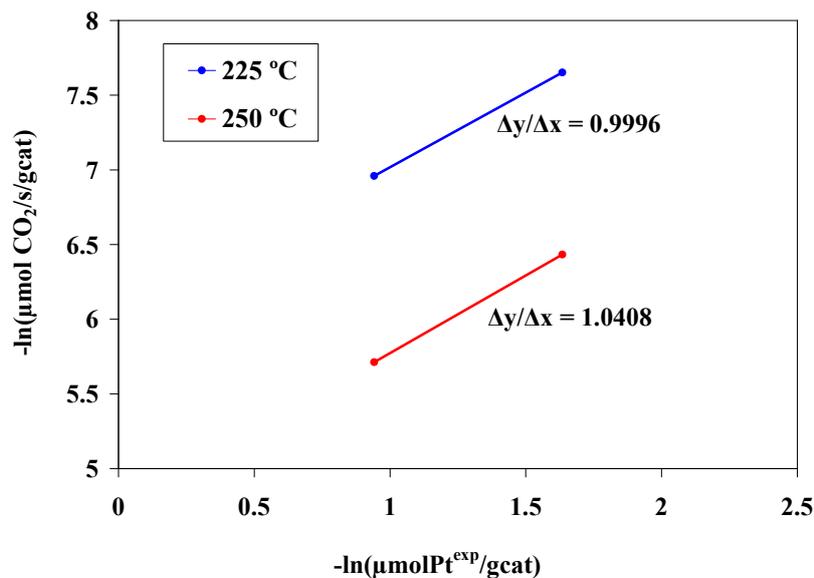


Figura III-01. Velocidad de reacción de APR de glicerol vs. Concentración superficial de Pt. Condiciones de reacción: 225 °C y 1 bar de presión de N₂ inicial, y 250 °C y 12 bar de presión de N₂

III.2.2. Efecto de la temperatura

Para este conjunto de experiencias se utilizó un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃, con carga nominal 2%, 2PtAl. El equipo experimental, el procedimiento y el cálculo de conversión y selectividad fueron detallados en el **Capítulo II**. La mezcla de reacción consiste en 12 mL de solución acuosa al 10 % p/p de glicerol. El reactor fue operado a una presión de 12 bar de N₂ inicial (medida a temperatura ambiente). Por análisis CG/TCD de la fase vapor se identificaron los siguientes productos: H₂, CO, CO₂ y CH₄. Por análisis CG/MS de la fase líquida se identificaron los siguientes subproductos principales: propilenglicol, etanol, metanol, etilenglicol, propanol y acetol. Existen compuestos que no fueron identificados y que representan aproximadamente el 2% del total de productos líquidos.

El balance de carbón en las experiencias fue de 95 a 98%. La selectividad de los compuestos carbonados se calcula excluyendo los compuestos carbonados no identificados en la fase líquida.

Las temperaturas estudiadas fueron 200, 225 y 250 °C. Los resultados presentados en la **Tabla III-01** fueron obtenidos a 2 horas de reacción. Cada experiencia se realizó con

una muestra de catalizador fresco y fueron llevadas a cabo a una presión inicial de inerte de 12 bar.

Tabla III-01. APR de glicerol con el catalizador 2PtAl. Condiciones de reacción: 200, 225 y 250 °C, 12 bar N₂ inicial, 120 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Temperatura (°C)	200	225	250
X ^G (%)	2	10	34
X ^T (%)	4	19	63
RH ₂ (%)	2	10	29
SH ₂ (%)	93	96	86
H ₂ /CO ₂	2,3	2,4	2,2

Los resultados muestran un aumento en la conversión a gases con el aumento de la temperatura, así también como un aumento considerable en el RH₂.

Respecto a los productos gaseosos se observa que la relación H₂/CO₂ se mantiene muy próxima a 2,33 correspondiente a la relación estequiométrica de la reacción de reformado del glicerol (**Ecuación III-03**). La selectividad a CO (SCO) es en todos los casos del orden de los 1000 ppm. La selectividad a CO₂ (SCO₂) es representativa de la contribución de la reacción de reformado (**Reacción III-03**), mientras que la selectividad a CO lo es de la reacción de descomposición del glicerol (**Reacción III-01**). Con el aumento de 200 a 250 °C se observa que la conversión total de glicerol aumenta de 4% a 63% (**Tabla III-01**).

Respecto a la selectividad a H₂, se observa un leve descenso de la misma para la temperatura más alta.

Respecto a la selectividad de los productos líquidos, los compuestos identificados fueron metanol, etanol, 1-propanol, acetol, etilenglicol y propilenglicol.

La selectividad fue agrupada por número de átomos de carbono:

- **SC1**: selectividad a productos que poseen un átomo de carbono en su molécula: metanol
- **SC2**: selectividad a productos que poseen dos átomos de carbono en su molécula: etanol y etilenglicol

- **SC3**: selectividad a productos que poseen tres átomos de carbono en su molécula: 1-propanol, acetol y propilenglicol

Analizando la selectividad de productos carbonados en función de la temperatura (**Figura III-02**), se observa un leve aumento en la SC_{CO_2} , y una disminución en SC_3 , que indicarían la mayor contribución de reacciones de ruptura C-C con la temperatura.

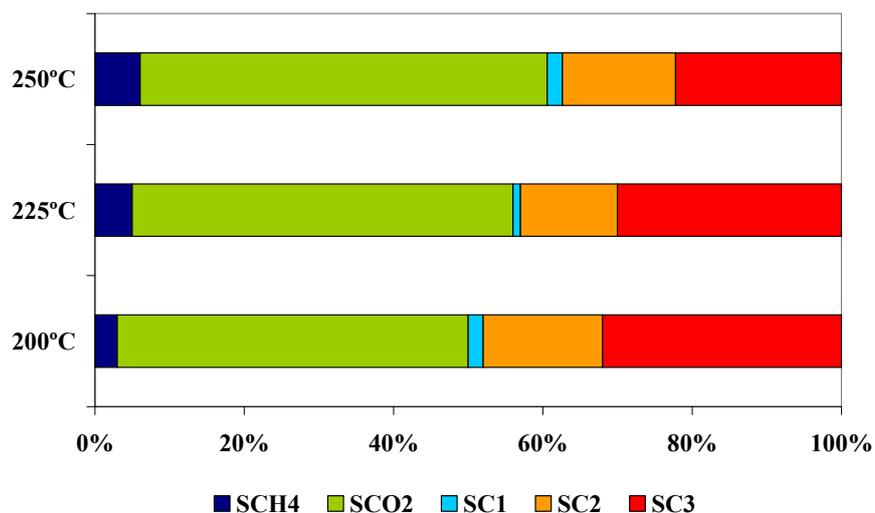


Figura III-02. Selectividad de productos vs. Temperatura de reacción. Condiciones de reacción: 200, 225 y 250 °C, 12 bar N_2 inicial, 120 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Cálculo de la Energía de Activación

A partir de los resultados de actividad inicial para estas tres temperaturas, se estimó una energía de activación aparente para la producción de H_2 y CO_2 .

Para poder calcular la energía de activación, se hace uso de la ley de Arrhenius, que establece, la siguiente dependencia de la constante de reacción con la temperatura:

$$k = Ae^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)}$$

Ecuación III-05

donde:

k: Constante de reacción para una condición de temperatura [K]

A: Factor pre-exponencial o factor de frecuencia

Ea: Energía de activación aparente

R: Constante universal de los gases

Aplicando logaritmos a la expresión de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación III-06}$$

Luego, se realizó una regresión de $\ln k$ vs $1/T$ y se determinó la pendiente Ea/R :

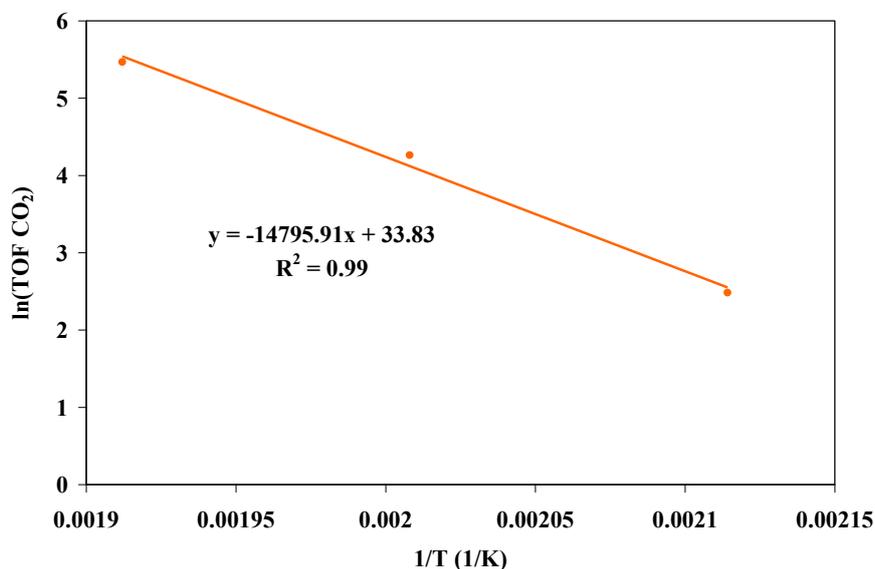


Figura III-03. TOF CO₂ vs. 1/T

Donde TOF (Turnover frequencies) = moles producidos CO₂/h moles de Pt

Donde $(-Ea/R) = -14795,91$ K

$Ea = 14795,91$ K x $R = 14795,91$ K x $8,314472$ J /mol K = $123,02$ KJ/mol

Ea CO₂ = 123,02 KJ/mol

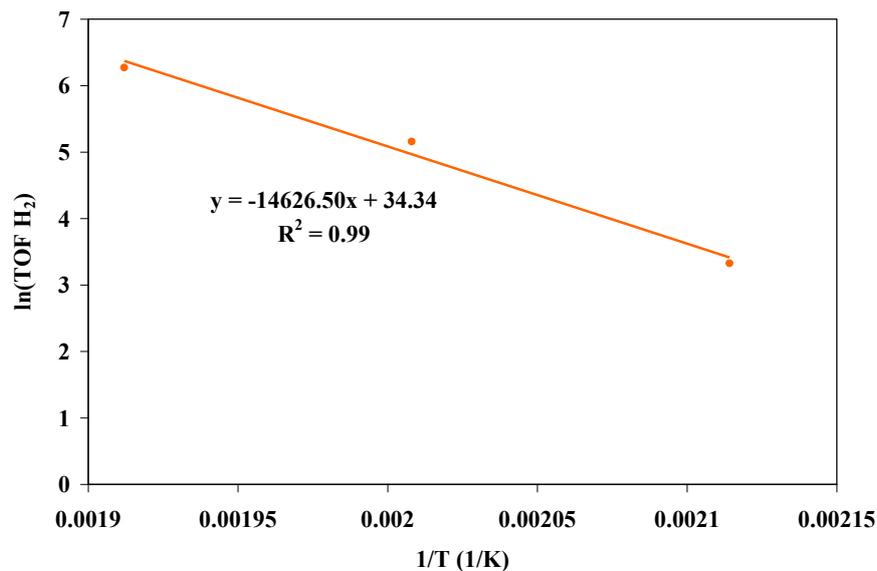


Figura III-04. TOF H₂ vs. 1/T

Donde TOF (Turnover frequencies) = moles producidos H₂/h moles de Pt

Donde $(-E_a/R) = -14626,50 \text{ K}$

$E_a = 14626,50 \text{ K} \times R = 14626,50 \text{ K} \times 8,314472 \text{ J/mol K} = 121,61 \text{ KJ/mol}$

$E_a \text{ H}_2 = 121,61 \text{ KJ/mol}$

Para la reacción de APR del glicerol sobre catalizadores 2PtAl se determinó una energía de activación aparente de producción de H₂ y CO₂ de 121,61 KJ/mol y 123,02 KJ/mol respectivamente.

Estos valores se encuentran en concordancia con lo encontrado en bibliografía. Shabaker y col. [2] han informado valores de energías de activación entre 140 y 100 kJ/mol para el reformado de metanol y de etilenglicol respectivamente. Roy y col. [3] en el APR de n-BuOH con catalizadores Ni/Al₂O₃, obtuvieron una energía de activación para la producción de hidrógeno de 169 kJ/mol y para la producción de CO₂ de 175 kJ/mol.

III.2.3. Efecto de la presión

En la **Tabla III-02** se presentan los resultados obtenidos en condiciones de 225 °C y presiones iniciales de 1 y 12 bar de nitrógeno sobre el catalizador 2PtAl. Tal como fue

indicado en el **Capítulo II**, las presiones alcanzadas a 225°C fueron de 25 y 35 bar respectivamente (**Tabla II-02**).

Se puede observar que la disminución en la presión provoca un aumento considerable en la conversión total y en particular un aumento en la conversión a productos gaseosos.

Tabla III-02. APR de glicerol con el catalizador 2PtAl. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 y 12 bar N₂ inicial, 120 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Presión inicial de N ₂ (bar)	1	12
X ^G (%)	24	10
X ^T (%)	38	19
RH ₂ (%)	17	10
SH ₂ (%)	88	96
H ₂ /CO ₂	1,8	2,4

Respecto a la selectividad de los productos, se observa en el gráfico (**Figura III-03**) un aumento en la selectividad al reformado (SCO₂) al disminuir la presión. Respecto a los productos en la fase líquida se observa un aumento considerable en la SC₃ al aumentar la presión.

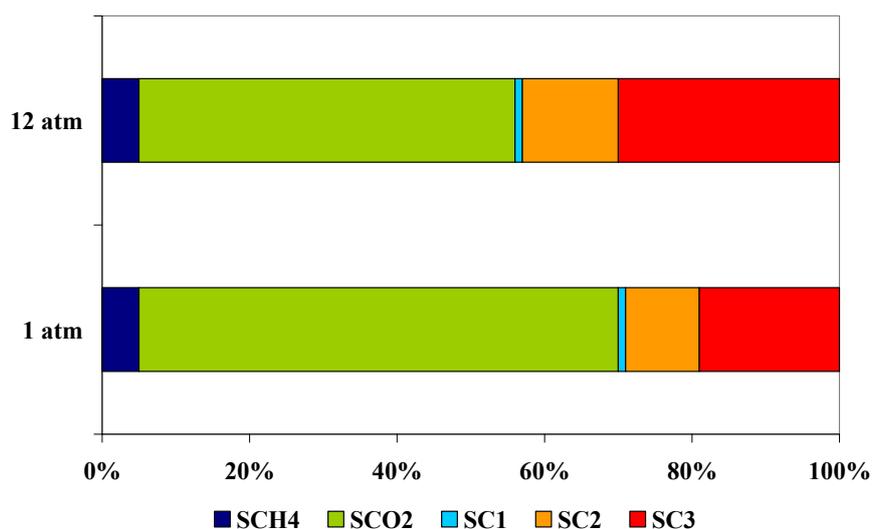


Figura III-03. Selectividad de productos vs. Presión inicial de N₂. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 y 12 bar N₂ inicial, 120 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Estos resultados evidencian que la relación de rupturas de enlaces C-C/C-O es mayor para la condición de menor presión y están en concordancia con lo reportado por Wawrzetz y col. [4] quienes observaron una disminución en la conversión de glicerol a gases de 43% a 26 bar a 12% a 45 bar.

III.2.4. Efecto del tiempo de reacción

En condiciones de 225 °C y 1 atmósfera de presión de N₂ inicial, sobre el catalizador 2PtAl, se puede observar en la **Tabla III-03** como aumenta la conversión con el tiempo y como disminuye la selectividad a H₂. Cada experiencia se realizó con una muestra de catalizador fresco y se modificó el tiempo de reacción en 30, 120 y 480 minutos.

Tabla III-03. APR de glicerol con el catalizador 2PtAl. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 30, 120 y 480 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Tiempo de reacción (min)	30	120	480
X ^G (%)	11	24	36
X ^T (%)	16	38	58
RH ₂ (%)	10	17	30
SH ₂ (%)	90	88	85
H ₂ /CO ₂	1,8	1,8	2,2

Al analizar la **Figura III-04** se observa como disminuye la selectividad al reformado (SCO₂) mientras aumenta la selectividad a compuestos carbonados.

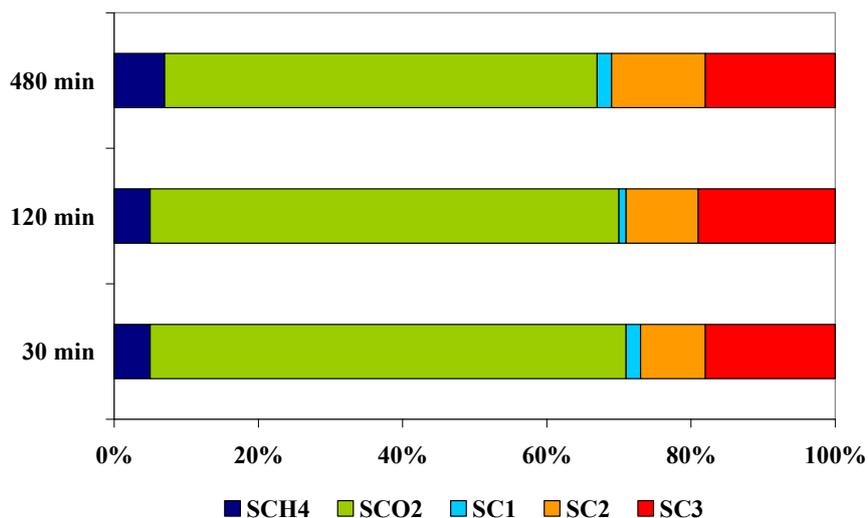


Figura III-04. Selectividad de productos vs. Tiempo de reacción. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 30, 120 y 480 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

En la **Figura III-05** se esquematiza la evolución de los productos líquidos de manera individual, pudiéndose notar un aumento en la selectividad a etanol y 1-propanol con el tiempo de reacción y también una leve disminución en la selectividad del acetol y propilenglicol.

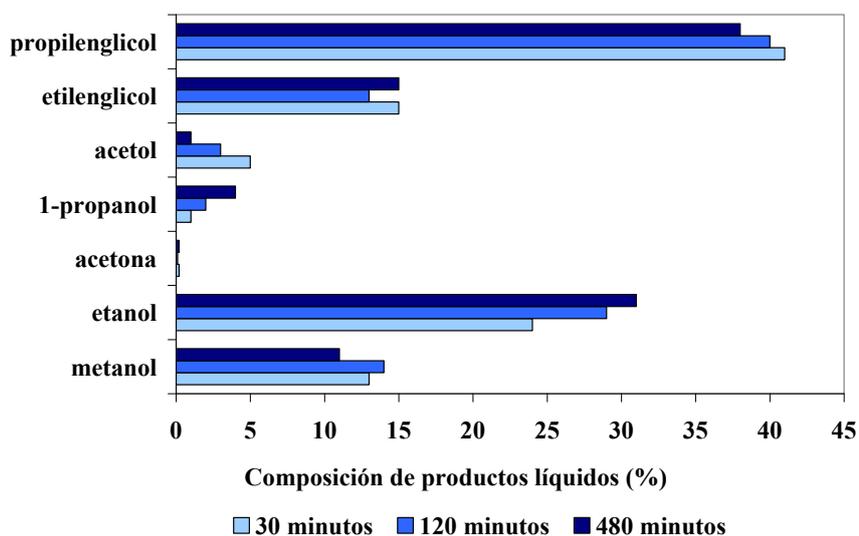


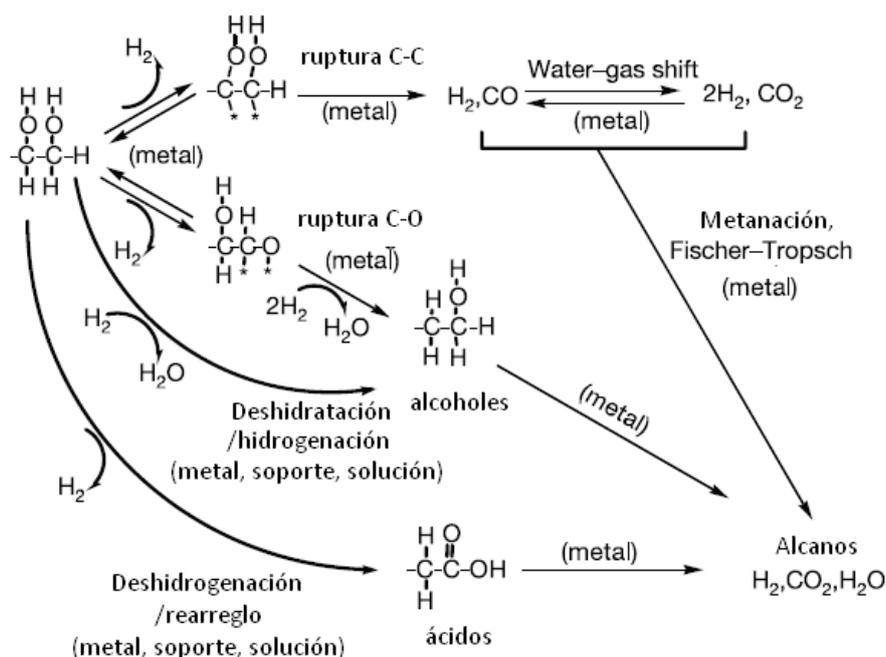
Figura III-05. Composición de productos líquidos vs. Tiempo de reacción. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 30, 120 y 480 min de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

De manera de encontrar un posible camino de reacción del APR del glicerol se realizaron ensayos empleando los productos observados (metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol y acetol) en forma aislada.

III.3. Ensayos de APR con otros alcoholes: metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol y acetol

En esta sección se presentan los resultados del APR de etilenglicol, propilenglicol, acetol, metanol y etanol con el fin de identificar los productos principales y laterales del reformado de glicerol y de esta manera establecer un posible esquema de reacción.

Según lo reportado por el grupo de Dumesic [5], los posibles caminos de reacción en el APR que puede sufrir un poliol son (**Esquema III-01**):



Esquema III-01. Posibles caminos de reacción en el APR de hidrocarburos oxigenados

Fuente: Cortright y col. [5]

El reactivo sufre un paso de deshidrogenación sobre la superficie metálica para dar intermediarios adsorbidos antes de la ruptura de los enlaces C-C o C-O. Con catalizadores de Pt, el enlace Pt-C es más estable que el Pt-O, por lo que las especies adsorbidas son probablemente enlazadas a la superficie del metal a través de los enlaces Pt-C.

Subsecuentemente, la ruptura de enlaces C-C lleva a la formación de CO e H₂, y el CO formado reacciona con el agua para generar CO₂ e H₂ a través de la reacción de WGS.

La reacción de CO y/o CO₂ con H₂ produce alcanos y agua por la reacción de metanación y la de Fischer–Tropsch [6-8].

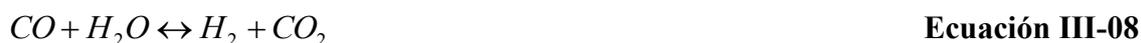
También, se pueden formar alcanos sobre los sitios metálicos del catalizador a partir de rupturas de enlaces C-O, seguido de la hidrogenación de la especie adsorbida resultante y de la formación de H₂O. Otro camino paralelo, que también consiste en la ruptura de enlaces C-O, es a través de reacciones de deshidratación catalizadas por sitios ácidos asociados con el soporte del catalizador [9, 10], o bien por protones en la solución acuosa [11, 12], seguido de reacciones de hidrogenación sobre el catalizador.

Por otra parte, se pueden formar ácidos orgánicos por reacciones de deshidrogenación catalizadas por el metal seguidas de reacciones de reordenamiento [13] que se producen en solución o bien sobre el catalizador.

Los alcoholes y ácidos orgánicos llevan a la formación de alcanos a partir de los átomos de carbono que no están enlazados a un átomo de oxígeno.

III.3.1. Reformado en fase líquida de metanol

El metanol se reforma según la siguiente estequiometría:



El catalizador 2PtAl no presentó actividad para el APR del metanol. Las condiciones de reacción fueron de 225 °C, 1 bar de N₂ inicial, 2 horas de reacción, 0,5 g de masa de catalizador y 12 mL de solución acuosa al 10 % p/p de metanol. A 250 °C y 12 bar de N₂ inicial se obtuvo un 9 % de conversión a productos gaseosos con una composición en los gases de: H₂ = 75%, CH₄ = 0,92%, CO₂ = 24,1%.

La relación H₂/CO₂ obtenida es de 3,11 prácticamente igual a la estequiométrica (H₂/CO₂est: 3). El único subproducto encontrado fue CH₄.

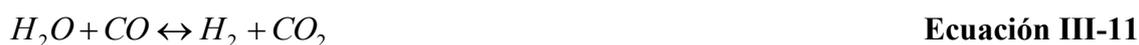
Los resultados de composición gaseosa obtenida concuerdan con los estudios de APR de metanol con catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ reportados por Cortright y col. [5] y Tang y col. [14].

III.3.2. Reformado en fase líquida de etanol

En el reformado de etanol, en una primera instancia se produce la descomposición en presencia de agua mediante la reacción:



Para luego producirse la transformación del CO en CO₂ a través de la reacción de WGS:



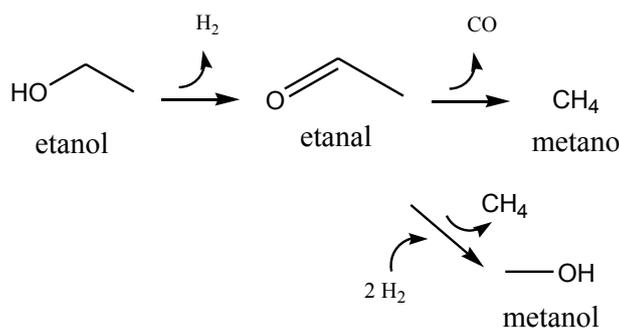
Los resultados encontrados a 225 °C, 1 bar de N₂ inicial, 2 horas de reacción, 0,5 g de masa de catalizador 2 PtAl y 12 mL de solución acuosa al 10 % p/p de etanol, fueron X^G=3%, X^T=4%, R_{H2}=2%, composición de gases H₂=72%, CH₄=13%, CO₂=15%, siendo el metanol el único subproducto líquido encontrado, lo que representa una muy baja actividad.

La composición gaseosa obtenida con un alto contenido a CH₄ concuerda con los resultados encontrados por Tokarev y col. [15], quienes observaron que la transformación del etanol resulta en la formación de metano según:



encontrando una distribución de productos gaseosos de H₂=44% CO₂=22% CH₄=19% CO=10 % y ácido acético como único subproducto en la fase líquida.

Analizando las posibles reacciones que podría sufrir el etanol vemos en el esquema (**Esquema III-02**) que en una primera etapa el etanol podría deshidrogenarse para obtener el aldehído etanal, el cual por ruptura C-C, produce CO y CH₄, o bien produce CH₄ y metanol por hidrogenación.



Esquema III-02. Posible camino de reacción en APR de etanol

La formación de CH_4 podría provenir de la ruptura C-C de la molécula de etanol o bien de la reacción de metanación (**Ecuación III-04**).

A $250\text{ }^\circ\text{C}$ y 12 bar de N_2 inicial los resultados encontrados fueron $X^G=15\%$, $X^T=20\%$, $R_{\text{H}_2}=7\%$, composición molar de gases $\text{H}_2=57\%$, $\text{CH}_4=15,5\%$, $\text{CO}_2=22,3\%$, $\text{C}_2\text{H}_6=5,2\%$, y nuevamente metanol como único subproducto líquido. A este nivel térmico la relación H_2/CO_2 obtenida de 2,55, se aproxima al valor teórico esperado del APR del etanol = 2 según **Ecuación III-12**.

III.3.3. Reformado en fase líquida de etilenglicol (EG)

El reformado del etilenglicol sigue la siguiente estequiometría global:



Esta reacción ocurre vía la formación de CO, el que es convertido a CO_2 por la reacción de WGS.



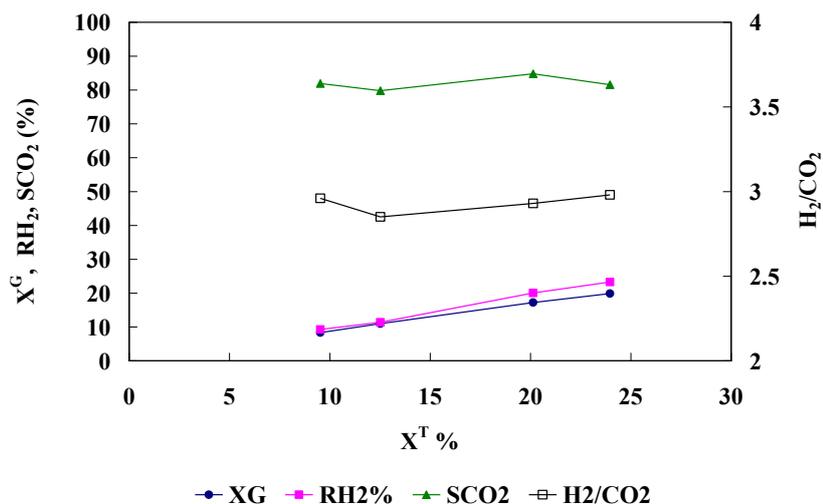


Figura III-06. Resultados de APR de Etilenglicol (EG). Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, solución acuosa al 10% p/p de etilenglicol, agitación 700 rpm

En la **Figura III-06** se presentan los resultados a 225 °C sobre catalizadores 2PtAl en función de la conversión total de EG. Cada experiencia se realizó con una muestra de catalizador fresco y se modificó la masa de catalizador para alcanzar diferentes conversiones (200-500 mg). La conversión a productos gaseosos X^G (%) aumenta con el aumento en la conversión total manteniendo prácticamente constante la selectividad al reformado (SCO₂) en un valor aproximado de 83% para todo el rango de conversión estudiado.

La relación H₂/CO₂ permaneció razonablemente constante con la variación en la conversión total en un valor medio de 2,9, levemente por encima del valor estequiométrico esperado de 2,5 según la **Ecuación III-13**.

Respecto al rendimiento de hidrógeno observado se ve que el mismo aumenta con el avance en la conversión obteniéndose un rendimiento máximo del 23 % a 24% de X^T.

Respecto a los subproductos líquidos, se encontró la presencia de metanol y etanol. Analizando la evolución de los subproductos líquidos con la conversión total (**Figura III-07**), se puede ver que la composición del metanol y etanol permanecen estables con el avance de la conversión, con una composición aproximada de 80% mol/mol de metanol y 20 % mol/mol de etanol.

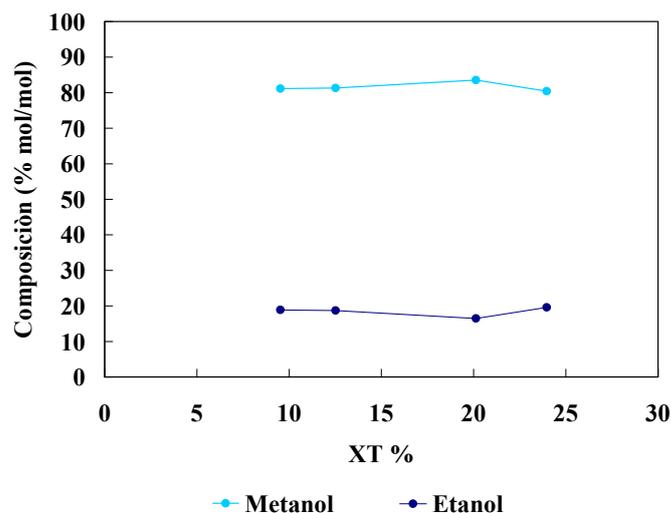
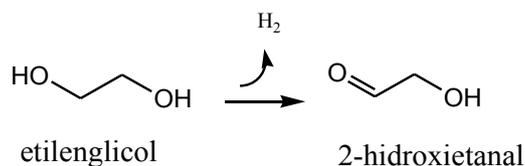


Figura III-07. Composición molar de productos líquidos en el APR de EG.

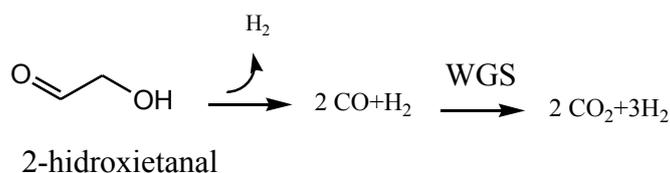
Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, solución acuosa al 10% p/p de etilenglicol, agitación 700 rpm

Teniendo en cuenta los resultados encontrados se propone un posible esquema (**Esquema III-03**) para el APR del etilenglicol. En un primer paso el etilenglicol podría deshidrogenarse sobre la superficie metálica del catalizador mediante el anclaje C-C conduciendo al compuesto 2-hidroxietanal.



Esquema III-03. Deshidrogenación de etilenglicol a 2-hidroxietanal

El producto de dicha deshidrogenación, el 2-hidroxietanal, resultaría un compuesto inestable ya que no fue detectado en los análisis cromatográficos. Este compuesto a vez podría sufrir una nueva deshidrogenación y posterior ruptura C-C conduciendo a la formación de H₂ y CO (**Esquema III-04**).

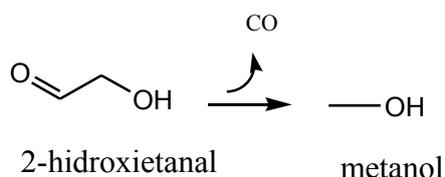


Esquema III-04. Deshidrogenación y ruptura C-C del 2-hidroxietanal y posterior reacción de WGS

El CO producido luego se convierte en CO₂ a través de la reacción de WGS.

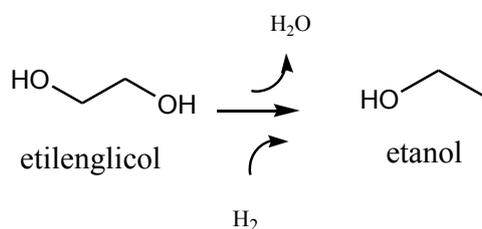
Esta es la ruta principal de reformado del EG, por la que se debiera esperar una relación H₂/CO₂ de 2,5.

La presencia de metanol en los productos líquidos de reacción, estaría evidenciando una posible reacción lateral del 2-hidroxietanal (**Esquema III-05**), producida por la ruptura del enlace C-C lo que forma metanol y una molécula de CO.



Esquema III-05. Ruptura C-C con formación de CO del 2-hidroxietanal

Respecto a la presencia de etanol en los productos de reacción, este podría provenir del anclaje del enlace C-O del etilenglicol sobre el sitio metálico del catalizador, acompañado de una deshidrogenación, para luego sufrir la ruptura e hidrogenación de la especie adsorbida resultante con desprendimiento de una molécula de H₂O y etanol (**Esquema III-06**).



Esquema III-06. Ruptura C-O del etilenglicol

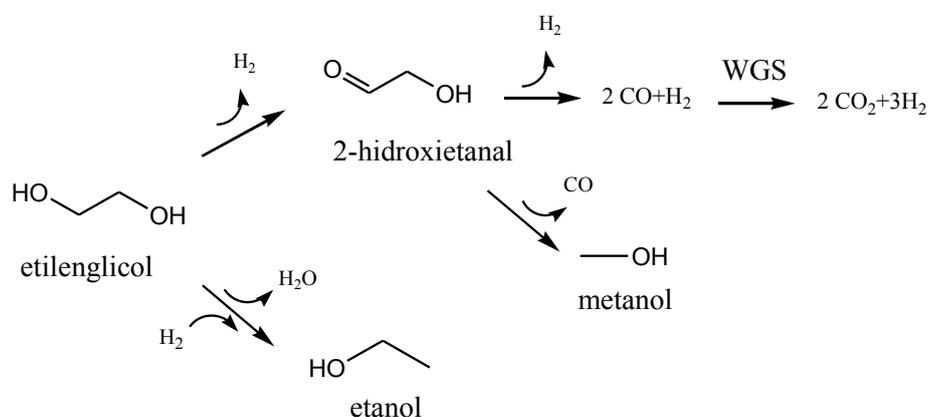
El etanol también podría provenir de un camino paralelo que, al igual que el anterior, involucra la ruptura de enlaces C-O, pero a través de reacciones de deshidratación

catalizadas por sitios ácidos, generalmente asociadas con los soportes, seguido de reacciones de hidrogenación sobre el sitio metálico del catalizador.

Estos dos mecanismos de reacción, se sintetizarán de ahora en adelante como el mecanismo *ruptura C-O*, teniendo en cuenta que esta ruptura puede ser generada tanto por el mecanismo de ruptura del enlace sobre sitios metálicos o bien sobre sitios ácidos y metálicos del catalizador. En el **Capítulo IV** se estudia en profundidad este tema.

Es importante destacar que el etanol se forma a partir de una reacción lateral en el APR del EG, lo que disminuye el rendimiento a H₂.

El esquema de reacciones presentes en el APR del etilenglicol quedaría sintetizado de la siguiente manera:



Esquema III-07. Posibles caminos de reacción del APR de etilenglicol

En resumen, existe una ruta de reacción de reformado, la que ocurre por medio de rupturas C-C, y una ruta paralela que ocurre a partir de ruptura C-O, con formación de etanol y consecuente disminución del R_{H₂}. En la ruta de reacciones de reformado existe la posibilidad de producción de metanol, la que también consiste en una disminución del R_{H₂}.

La alta relación X^G/X^T encontrada sumada al menor contenido de etanol respecto al de metanol, indicaría un fuerte aporte de las reacciones de ruptura C-C frente a las reacciones de ruptura C-O para esta molécula.

III.3.4. Reformado en fase líquida de propilenglicol (PG)

El APR del PG sigue la siguiente estequiometría global:



con una relación H_2/CO_2 estequiométrica de 2.

El PG posee un átomo de carbón que no está enlazado a un átomo de oxígeno lo que conduciría a la formación de metano.

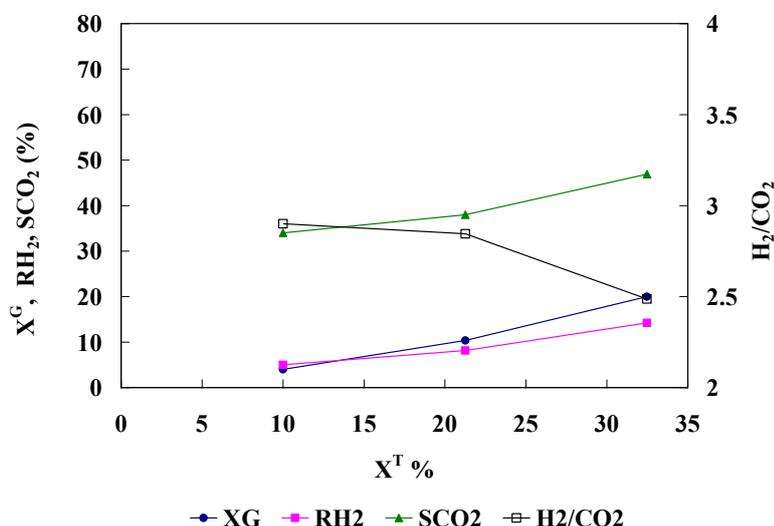


Figura III-08. Resultados del APR de PG. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N_2 inicial, 2 h de reacción, solución acuosa al 10% p/p de propilenglicol, agitación 700 rpm

La **Figura III-08** muestra los resultados a 225°C sobre 2PtAl en función de la conversión total de PG. Cada experiencia se realizó con una muestra de catalizador fresco y se modificó la masa de catalizador para alcanzar diferentes conversiones (200-500 mg). Los productos gaseosos, si bien se encuentran compuestos principalmente por H_2 y CO_2 , ~68% y ~24% respectivamente, presentan mayor contenido de CH_4 (~7%) comparado con el contenido que presenta el APR de etilenglicol $\leq 1\%$, esto se debe a la pérdida del grupo $-CH_3$ del PG.

La relación H_2/CO_2 observada está entre 2,5 y 3, valor por encima del valor teórico de la reacción de reformado = 2.

Analizando lo que ocurre con el aumento de conversión total del PG, se observa un aumento de X^G mientras que la selectividad al reformado SCO_2 aumenta levemente llegando a un 47% para un 32 % de conversión total.

El rendimiento a H_2 aumenta con la X^T , obteniéndose un valor cercano al 15 % para una conversión total del 32%. Asimismo, se puede observar que éste es menor al encontrado en el APR de etilenglicol.

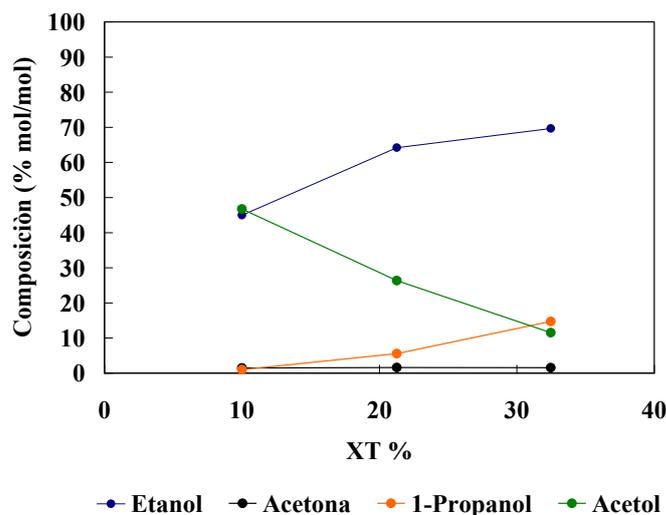
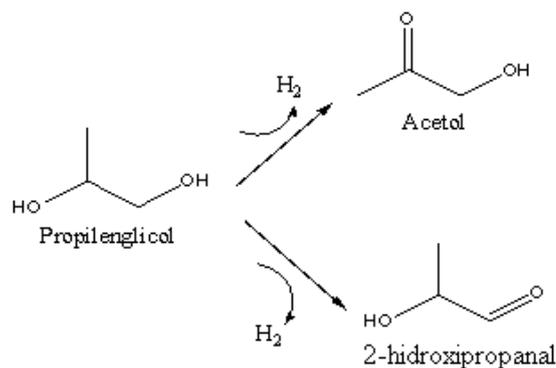


Figura III-09. Composición molar de los productos líquidos del APR de PG.

Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N_2 inicial, 2 h de reacción, solución acuosa al 10% p/p de propilenglicol, agitación 700 rpm

En los productos líquidos se identificaron etanol y acetol como productos mayoritarios y en menor proporción acetona y 1-propanol (**Figura III-09**).

Respecto a la composición de los productos líquidos se observa que a mayor conversión se produce un descenso en la composición del acetol y un aumento en la composición de etanol. A partir de estos resultados se propone un esquema que represente las posibles reacciones involucradas. El PG en una primera etapa puede sufrir una deshidrogenación del primer o segundo carbono produciendo 2-hidroxiopropanal o acetol respectivamente (**Esquema III-8**).

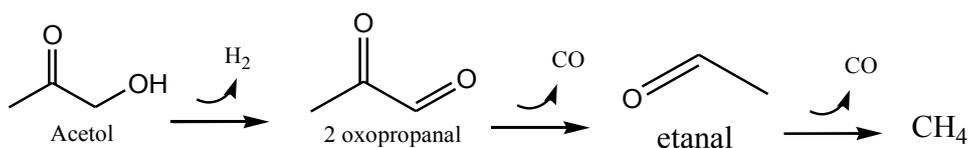


Esquema III-08. Deshidrogenación del propilenglicol

El compuesto 2-hidroxiopropanal es el intermediario menos estable, ya que no fue detectado en los productos de reacción.

De esta manera existirían dos rutas principales de conversión a partir de la deshidrogenación del PG, la ruta vía acetol o bien la ruta vía 2-hidroxiopropanal.

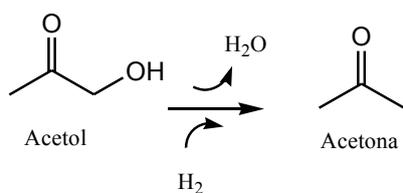
Ruta vía acetol: Luego de la etapa de deshidrogenación del PG, el compuesto acetol podría sufrir una nueva reacción de deshidrogenación lo que conduciría a la obtención 2-oxopropanal (compuesto inestable y no identificado) el cual sufriría una ruptura C-C, produciendo CO y etanal, el cual puede sufrir una nueva ruptura C-C, conduciendo a CO y CH₄. En este caso el CH₄ estaría proviniendo de la función alquilo presente en la molécula de PG y no de la reacción de metanación.



Esquema III-09. Deshidrogenación y rupturas de enlaces C-C a partir de acetol

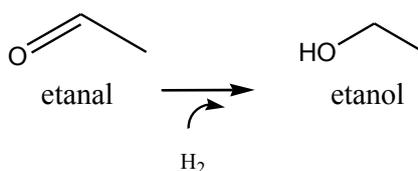
El CO formado se combina con el H₂O para la producción de H₂ y CO₂ mediante la reacción de WGS.

Esta ruta vía el acetol constituye la ruta de reformado del PG propiamente dicho. En esta ruta de reacción, podrían producirse reacciones laterales como la ruptura C-O del acetol, para obtener el subproducto acetona.



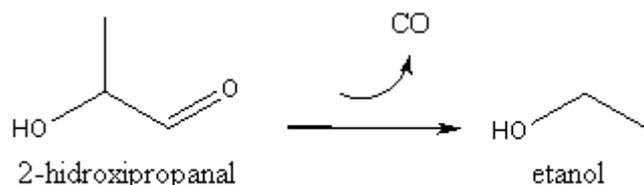
Esquema III-10. Ruptura de enlace C-O del acetol

Como así también la hidrogenación del compuesto etanal a etanol.



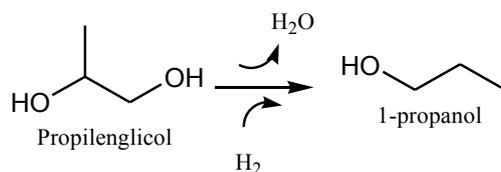
Esquema III-11. Hidrogenación del etanal a etanol

Ruta vía 2-hidroxiopropanal: El compuesto 2-hidroxiopropanal podría sufrir una ruptura C-C de manera de obtener CO y etanol.



Esquema III-12. Ruptura de enlace C-C con desprendimiento de CO del 2-hidroxiopropanal

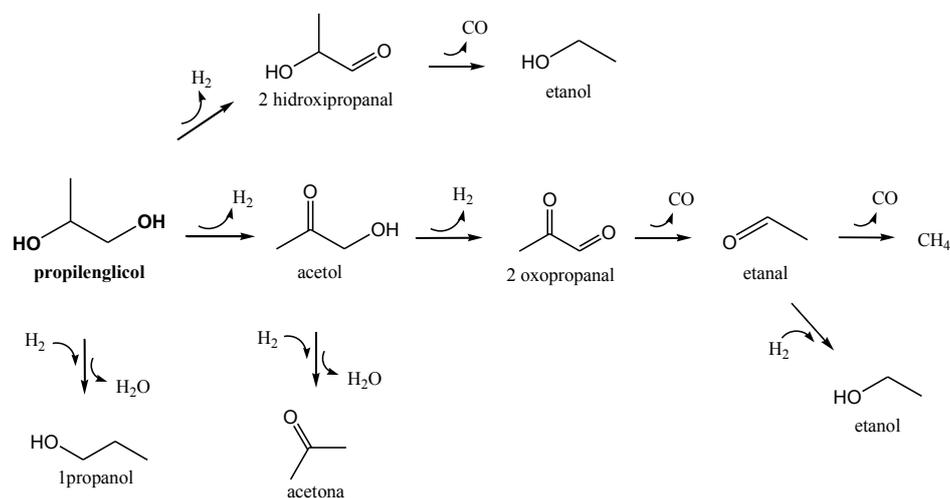
El PG además de sufrir la deshidrogenación inicial también podría sufrir una ruptura C-O del carbono primario y/o secundario, lo que llevaría a la obtención de los alcoholes isopropanol y 1-propanol respectivamente. Esta reacción constituye una reacción lateral indeseada ya que compite con el rendimiento al reformado de la molécula PG.



Esquema III-13. Ruptura de enlace C-O del propilenglicol

Se descarta la reacción de ruptura C-O del carbón primario debido a que no se identificó el compuesto isopropanol en los productos obtenidos.

El esquema completo del APR del PG quedaría constituido como lo indica el **Esquema III-14**.



Esquema III-14. Posibles caminos de reacción del APR de propilenglicol

Las bajas selectividades observadas de los compuestos obtenidos por medio de rupturas C-O (1-propanol y acetona) estarían indicando que la contribución de esta ruta es mucho menor comparada con la contribución de las rutas de deshidrogenación/ruptura C-C.

Analizando la distribución de los productos con la conversión (**Figura III-09**) conjuntamente con el esquema de reacciones propuesto (**Esquema III-14**), se puede observar cómo al aumentar la conversión total del PG, la ruta de reacción vía el acetol se ve favorecida, generando una disminución en la composición de acetol a expensas de una mayor producción a compuestos gaseosos y de etanol, el cual es el subproducto líquido en esta ruta.

III.3.5. Reformado en fase líquida de Acetol (AC)

El reformado de acetol puede proceder por la reacción:



Ecuación III-16

o bien por la reacción:



la cual tiene en cuenta el radical $-CH_3$ presente en la molécula, lo que llevaría a la producción de CH_4 .

En la **Figura III-10** se muestran los resultados del APR del AC a 225 °C con el catalizador 2PtAl. Cada experiencia se realizó con una muestra de catalizador fresco y se modificó la masa de catalizador para alcanzar diferentes conversiones (200-500 mg).

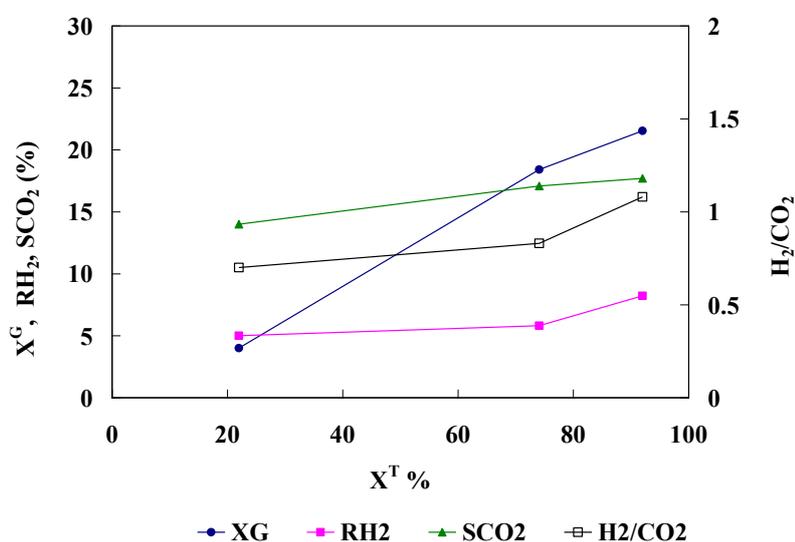


Figura III-10. Resultados del APR del AC. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N_2 inicial, 2 h de reacción, solución acuosa al 10% p/p de acetol, agitación 700 rpm

Los resultados del APR del AC muestran alta conversión total y una baja relación a productos de reformado (X^G menores a 22% para un X^T de 92% y $SCO_2=15-18\%$), en consecuencia se observa bajo rendimiento a H_2 (6-8%).

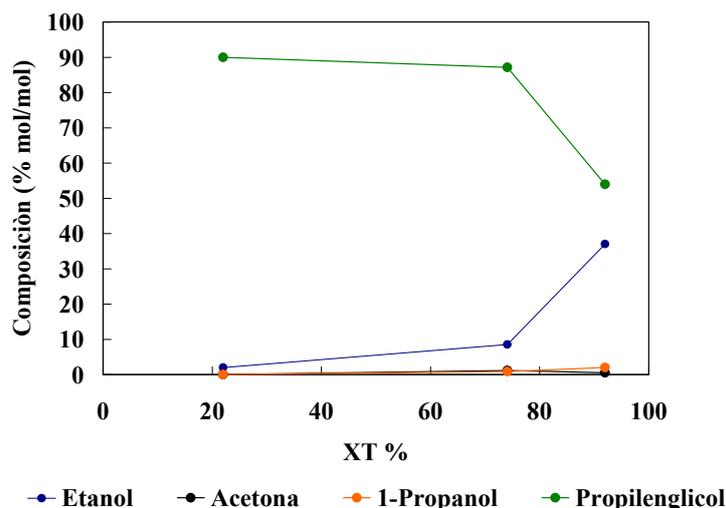


Figura III-11. Composición molar de productos líquidos en el APR del AC.

Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de acetol, agitación 700 rpm

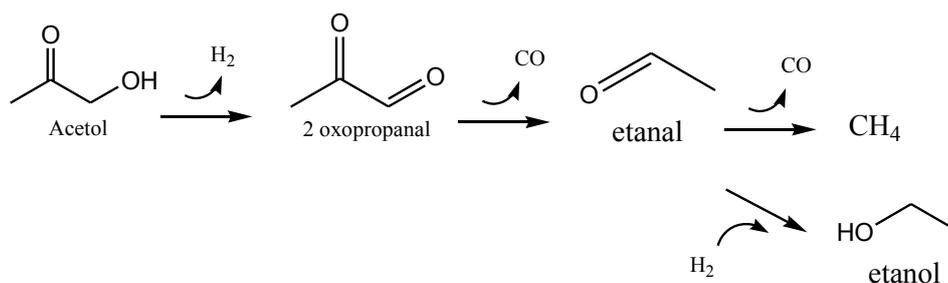
Respecto a los productos líquidos identificados el PG y etanol fueron los principales, además de acetona y 1-propanol. Se observa que a alta conversión total se produce una disminución en la composición del PG a expensas de un aumento en la composición de etanol.

A partir de estos resultados se propone un esquema de manera de explicar los caminos de reacción de reformado y reacciones laterales presentes en el APR del Acetol.

El acetol puede sufrir una deshidrogenación inicial, una hidrogenación inicial, o bien una ruptura C-O del carbono primario de la molécula.

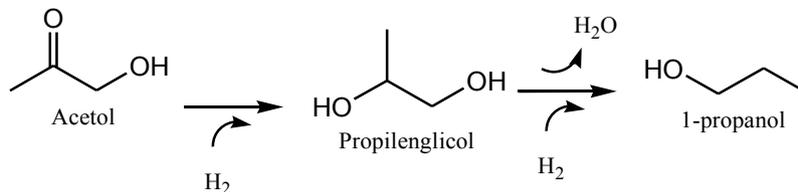
Ruta de deshidrogenación del AC: La deshidrogenación del acetol da como producto el compuesto 2-oxopropanal, el cual por una posterior reacción de ruptura C-C genera etanal, el que puede sufrir una ruptura del enlace C-C para generar CO y CH₄. El CO producido reacciona con el H₂O mediante la reacción de WGS para obtener H₂ y CO₂.

Esta ruta puede dar lugar a una reacción lateral, en donde el etanal podría sufrir una hidrogenación y producir etanol.



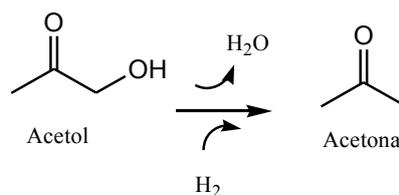
Esquema III-15. Ruta de deshidrogenación del AC

Ruta de hidrogenación del AC: En presencia de H₂, el acetol puede sufrir una hidrogenación para obtener PG, además éste puede sufrir una *ruptura C-O* para dar 1-propanol.



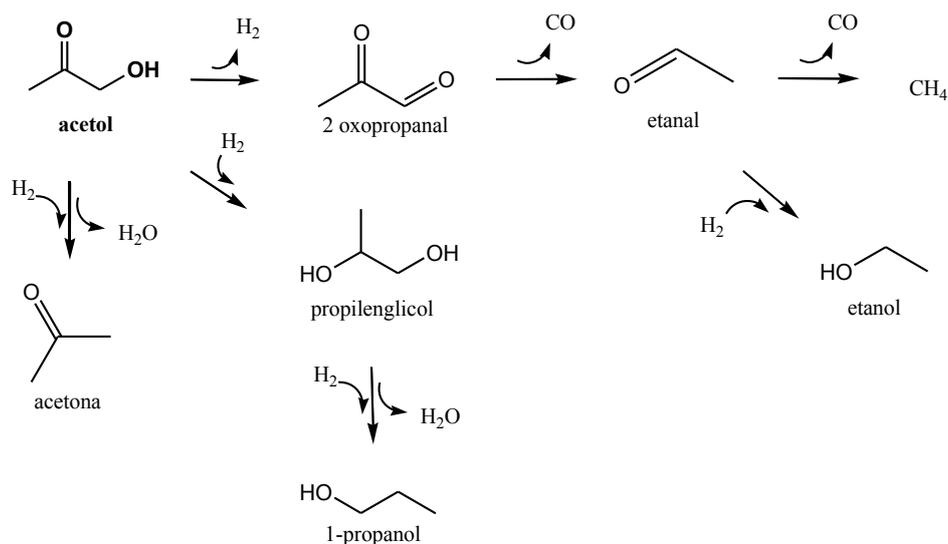
Esquema III-16. Ruta de hidrogenación del AC

Ruta ruptura C-O del AC: Por último el AC puede sufrir una ruptura del enlace C-O para dar como subproducto acetona.



Esquema III-17. Ruta ruptura C-O del AC

Teniendo en cuenta estas tres rutas posibles, el esquema completo del APR con reacciones laterales del AC es el siguiente:

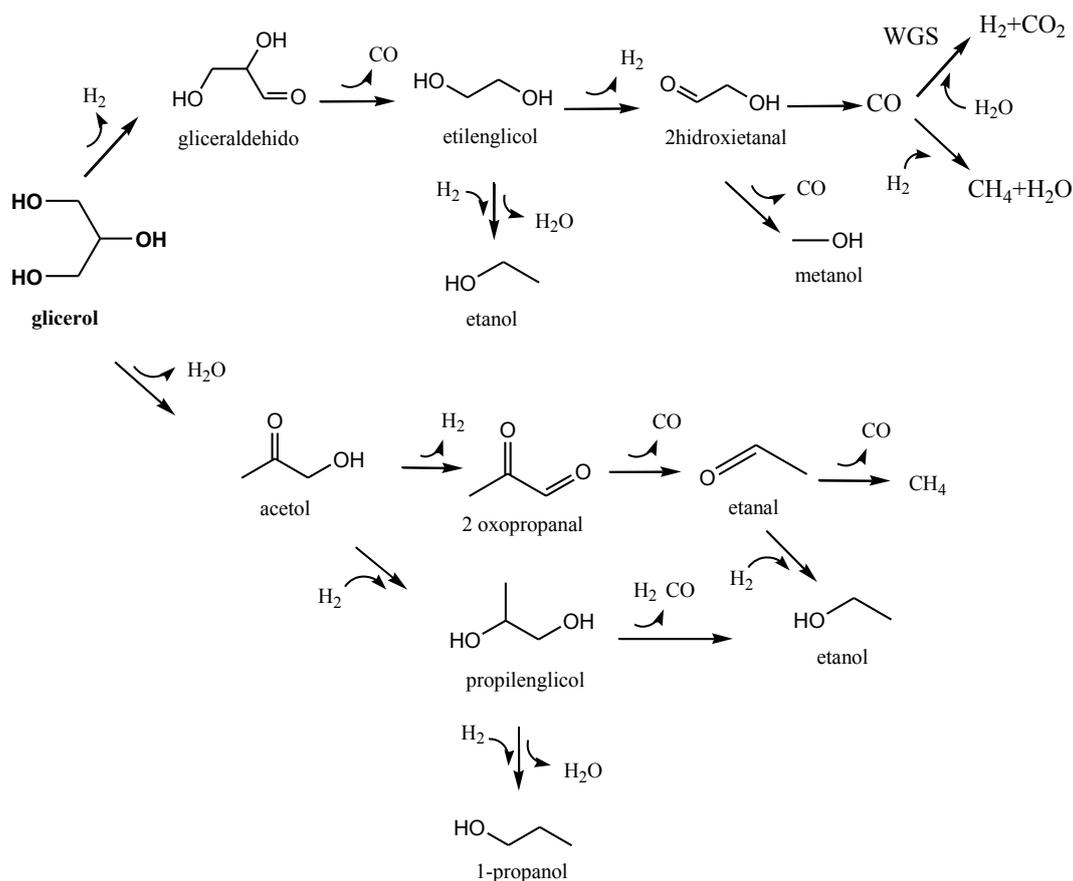


Esquema III-18. Posibles caminos de reacción del APR de AC

Según el esquema de reacciones propuesto, la relación teórica a obtener sería $H_2/CO_2=1,5$. Sin embargo la relación experimental hallada es de un valor de 1 o menor, esta diferencia se atribuye a la fracción de hidrógeno utilizada para la hidrogenación de intermediarios insaturados, en particular el PG, los que se generan en alta proporción ($X^G/X^T \leq 0,25$).

III.3.6. Esquema de reacciones del glicerol

Analizando todos los resultados del APR de glicerol a distintas conversiones (**Figura III-05**) junto con los resultados de los subproductos líquidos de reacción se puede plantear el siguiente esquema de reacción global para el APR del glicerol.



Esquema III-19. Posible caminos de reacción del APR del glicerol

El esquema de reacciones describe la ruta a productos gaseosos y a productos líquidos. Se puede ver que bajo la atmósfera de hidrógeno formada en el sistema de reacción, ambos compuestos, el CO intermediario como el CO₂ formado pueden sufrir la reacción de metanación para producir metano, ya que ésta es termodinámicamente favorable a bajas temperaturas. Por otro lado, la presencia de productos líquidos de reacción indica la ocurrencia de reacciones laterales en el sistema. En el esquema propuesto se observan dos caminos de conversión: el camino o secuencia de reacciones iniciada por la deshidrogenación del carbono primario del glicerol o bien la secuencia de reacciones generadas a partir de la formación del acetol, por deshidratación del glicerol.

Ruta de reacción I: Formación de productos vía gliceraldehído

La deshidrogenación del carbono primario del glicerol sobre los sitios metálicos del catalizador, conduce al aldehído 2,3-dihidroxi-1-propanal, el que es rápidamente decarbonilado (ruptura C-C) para dar CO y etilenglicol. La velocidad de esta reacción pareciera ser tan rápida que el gliceraldehído no es identificado en la fase líquida [16,

17]. Esta secuencia de etapas de deshidrogenación-ruptura C-C se repite hasta que se obtiene CO e H₂. Pudiendo ocurrir reacciones laterales que producen etanol y metanol. La producción de etanol por esta vía de reacción no debiera ser importante, ya que se forma a través de reacciones de ruptura C-O del EG y se determinó que estas reacciones no poseen gran peso en el APR del EG. Mientras que la formación de metanol proviene de la ruptura C-C del 2-hidroxietanal.

Ruta de reacción II: Formación de productos vía acetol

En esta ruta la primera etapa involucra la deshidrogenación del carbono secundario del glicerol obteniéndose el compuesto 1,3-dihidroxi2-propanona. Esta hidroxicetona es estable frente a la ruptura C-C y permitiría la ruptura C-O del carbono primario, lo que conduce al acetol. El acetol puede seguir deshidrogenándose hasta obtener CO y CH₄. En presencia de H₂, el acetol puede conducir a propilenglicol, lo que explicaría el elevado contenido de propilenglicol en los productos. Además este puede sufrir una ruptura del enlace C-O y así formar 1-propanol.

También se puede obtener etanol en esta ruta mediante la hidrogenación del etanal formado.

Como se observa, la secuencia de reacciones propuestas se resume en la combinación de reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, ruptura de enlaces C-C y C-O.

La ruta más selectiva para la producción de H₂ y CO₂ es la que posee al gliceraldehído como producto inicial, pasando por la formación del etilenglicol, y comprende reacciones del tipo ruptura de enlaces C-C. En contraposición, la secuencia de reacciones a partir de la formación de acetol por ruptura de enlaces C-O del glicerol, conducen principalmente a compuestos intermediarios que resultan menos reactivos a la reformación, conduciendo principalmente a subproductos líquidos.

Observando los productos de reacciones de ruptura C-O para todos los reactivos estudiados, vemos que en el caso del APR del glicerol la producción del AC es importante, teniendo en cuenta que también el PG se obtiene a partir de éste. Mientras que en los casos del EG, PG y AC, los subproductos de reacciones de tipo ruptura C-O (etanol para EG, acetona y 1-propanol para PG y AC) no se producen en cantidades significativas comparándolos con los subproductos obtenidos a partir de otros mecanismos. Esto se explica ya que el glicerol sería más propenso a sufrir reacciones de

ruptura C-O, comparado a los demás reactivos estudiados, debido a que la mayor concentración de grupos hidroxilos en la molécula debilita el enlace C-O [18].

Se observa que el glicerol sufre deshidrogenaciones para producir intermediarios adsorbidos, antes de anclarse por medio de los enlaces C-C o C-O. Las especies adsorbidas se pueden formar sobre la superficie metálica por medio de un enlace metal-carbón o metal-oxígeno [19]. En el caso estudiado con catalizadores de Pt, es más probable y estable que se formen enlaces metal-carbono [20]. Obviamente la degradación de glicerol para formar productos líquidos decrece la producción de H₂, lo que ocurre a partir de rupturas C-O por sobre rupturas C-C.

III.4. Conclusiones parciales del capítulo

El reformado de glicerol es activo para las condiciones estudiadas con el sistema catalítico Pt/ γ -Al₂O₃. Las condiciones usadas fueron: temperaturas de 200 a 250 °C y presiones iniciales de 1 a 12 bar de inerte (N₂). Bajo estas condiciones se verificó la ausencia de limitaciones difusionales.

Analizando la variación con la temperatura se encontró una energía de activación aparente de producción de H₂ y CO₂ de 121,61 KJ/mol y 123,02 KJ/mol, respectivamente.

Los productos líquidos encontrados en el APR del glicerol fueron metanol, etanol, acetona, 1-propanol, acetol, etilenglicol y propilenglicol.

Respecto a los resultados del APR de los alcoholes estudiados, vemos que el metanol y etanol serían alcoholes estables para el APR y no reactivos en el rango de temperaturas de 200 a 250°C, mientras que el EG, AC y PG presentaron mayor reactividad. La siguiente tabla (**Tabla III-05**) permite comparar la selectividad al reformado y el rendimiento a H₂ del glicerol, etilenglicol, acetol y propilenglicol a valores de conversión a gases similares.

Tabla III-05. Resultados del APR de Glicerol, EG, AC y PG para valores de conversión a gases similares. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 h reacción, solución acuosa al 10% p/p de alcohol, agitación 700 rpm

Catalizador	Glicerol	Etilenglicol	Acetol	Propilenglicol
X ^G (%)	24	20	22	20
SCO ₂ (%)	53	85	18	38
RH ₂ (%)	17	23	8	14
H ₂ /CO ₂	1,8	3,0	1,1	2,5

El APR de EG mostró la mayor selectividad a las reacciones de ruptura C-C y en consecuencia mayor selectividad al reformado (SCO₂= 85%). Por otra parte el APR del AC presentó la menor selectividad a las reacciones de ruptura C-C (SCO₂= 18%). El APR del PG mostró mayor selectividad al reformado que AC pero menor que glicerol. Estos resultados nos permiten concluir que la ruta para la producción de H₂ y CO₂ en el APR del glicerol es la que posee al EG como producto intermediario, mientras que el AC es un producto lateral derivado de reacciones de ruptura C-O. El alto contenido de PG en los productos líquidos del APR de glicerol puede ser explicado por la hidrogenación del AC.

De esta manera se observa que el proceso de reformado presenta una clara competencia entre los caminos de producción de H₂ y CO₂ y los caminos laterales para formar productos líquidos.

III.5. Referencias

- [1] Madon RJ, Boudart M. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 21 (1982) 438
- [2] Shabaker JW, Davda RR, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 344–352
- [3] Roy B, Sullivan H, Leclerc CA. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 10652–10657
- [4] Wawrzetz A, Peng B, Hrabar A, Jentys A, Lemonidou AA, Lercher JA. *Journal of Catalysis* 269 (2010) 411–420
- [5] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. *Letters to nature* 418 (2002) 964-967
- [6] Iglesia E, Soled SL, Fiato RA. *Journal of Catalysis* 137 (1992) 212–224

- [7] Kellner CS, Bell AT. *Journal of Catalysis* 70 (1981) 418–432
- [8] Vannice MA. *Journal of Catalysis* 50 (1977) 228–236
- [9] Bates SP, Van Santen RA. *Advances in Catalysis* 42 (1998) 1–114
- [10] Gates B. *Catalytic Chemistry* (Wiley, New York, 1992)
- [11] Eggleston G, Vercellotti JR. *Journal of Carbohydrate Chemistry* 19 (2000) 1305–1318
- [12] Kabyemela BM, Adschiri T, Malaluan RM, Arai K. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 2888–2895
- [13] Collins P, Ferrier R. *Monosaccharides: Their Chemistry and Their Roles in Natural Products* (Wiley, West Sussex, England, 1995)
- [14] Zhong Tang, Justin Monroe, Junhang Dong, Tina Nenoff, Donald Weinkauf. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 2728–2733
- [15] Tokarev AV, Kirilin AV, Murzina EV, Eränen K, Kustov LM, Yu. Murzin D, Mikkola J-P. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 12642-12649
- [16] Gandarias PL, Arias J, Requies MB, Güemez JL, Fierro G. *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 248–256
- [17] Séverine Noe Delgado, David Yap, Laurence Vivier, Catherine Especel. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 367 (2013) 89– 98
- [18] Peng Baoxiang, Zhao Chen, Mejía-Centeno Isidro, Fuentes Gustavo A, Jentys Andreas, Lercher Johannes A. *Catalysis Today* 183 (2012) 3– 9
- [19] Maria T, Giovanni B, Claudia C, Pasquale S, Umberto C, Michele S. *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 46–57
- [20] Greeley Jeff, Mavrikakis Manos. *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 7193–7201

Capítulo IV

Reformado en fase líquida de glicerol sobre catalizadores de Pt soportados

Capítulo IV. Reformado en fase líquida de glicerol sobre catalizadores de Pt soportados

IV.1. Resumen del capítulo

El objetivo de este capítulo es desarrollar un catalizador de Pt soportado apto para la obtención de hidrógeno por APR de glicerol. En la primera parte del capítulo se analiza el efecto del tamaño de partícula y el rol del soporte sobre la actividad y selectividad a productos gaseosos y líquidos en el APR de glicerol. Para analizar el efecto del tamaño de partícula metálica, se prepararon catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃ empleando distintos métodos que permitan obtener diferentes tamaños de partícula metálica.

Para estudiar el efecto del soporte se utilizaron óxidos con diferentes propiedades ácidas superficiales y propiedades redox como: SiO₂, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ y α -Al₂O₃ modificada con Ce y Zr.

Finalmente con el catalizador que resultó más activo y selectivo fue estudiada la estabilidad sometiendo a las muestras a tres ciclos de reacción y analizando los catalizadores pos-reacción por XPS, TEM y Raman.

IV.2. Introducción

Como se ha mencionado en el **Capítulo I**, los sistemas catalíticos basados en metales del grupo VIII son citados en bibliografía para el APR de hidrocarburos oxigenados [1-7]. La actividad, estabilidad y la composición de productos gaseosos podría ser afectada significativamente por la naturaleza del metal, acidez o basicidad y la estabilidad hidrotérmica del soporte. Es esperable que las propiedades redox de los soportes puedan influir en la hidrogenación de CO [8, 9] y en la reacción de WGS [10, 11] (**Esquema III-19 Ruta de reacción I: Formación de productos vía gliceraldehído**), mientras que la deshidratación de compuestos oxigenados (**Esquema III-19 Ruta de reacción II: Formación de productos vía acetol**) se espera que sea catalizada por sitios ácidos [12-14].

Con respecto al estudio de diferentes soportes, el APR del etilenglicol fue estudiado sobre catalizadores de Pt soportados en TiO₂, Al₂O₃, carbón, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂,

CeO₂ y ZnO [15]. Los autores demuestran que Pt soportado en Al₂O₃, TiO₂ y carbón exhibieron la mayor actividad expresada como TOF de H₂. Por el contrario, Pt soportado sobre carbón, TiO₂, SiO₂-Al₂O₃ produjeron mayores cantidades de compuestos en fase líquida, como por ejemplo: etanol, ácido acético y acetaldehído, que podrían conducir a alcanos a altas conversiones.

Manfro y col. [16], estudiaron catalizadores de Ni/CeO₂ en el APR del glicerol a 250-270 °C. Estos sistemas soportados en CeO₂ mostraron menor formación de metano que los de Ni soportados en alúmina.

Menezes y col. [17], estudiaron catalizadores de Pt soportados en Al₂O₃, ZrO₂, MgO y CeO₂ en la misma reacción estudiada por Manfro y col. Todos los catalizadores conducen a una fase gaseosa rica en hidrógeno. Con los catalizadores soportados en MgO y ZrO₂ obtuvieron una buena actividad y alta producción de hidrógeno con baja concentración de hidrocarburos no deseados.

Iriondo y col. [18] también estudiaron el APR de glicerol usando un reactor de flujo con catalizadores de Ni y Pt monometálicos y bimetálicos soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ modificada con La₂O₃. Los catalizadores bimetálicos PtNi fueron los más activos, mientras que los catalizadores monometálicos de Ni han mostrado desactivación a medida que la temperatura se incrementa. La presencia de La₂O₃ mejora el comportamiento catalítico hacia productos gaseosos livianos.

Con respecto a los antecedentes bibliográficos referidos al estudio del efecto de tamaño de partícula sobre la actividad catalítica, Wawrzetz y col. [19] indicaron que la mayor concentración de bordes y esquinas presentes en la superficie de pequeñas partículas metálicas favorece el anclaje y ruptura de los enlaces C-H y C-C. Roy y col. [20, 21] también obtuvieron resultados similares al estudiar catalizadores de Ni/Al₂O₃ en el APR de etanol. Manfro y col. [22] estudiaron catalizadores de níquel soportados sobre ceria en el APR del glicerol, observando que el catalizador con menor tamaño de partícula presentó mayor conversión de glicerol y mayor producción de hidrógeno.

En oposición, Lehnert y col. [23] postularon que la selectividad a H₂ se incrementó con el incremento de tamaño de partícula metálica. En concordancia con estos resultados Jiang y col. [24] obtuvieron resultados similares estudiando la reacción en fase líquida de xilitol para la obtención de pentano. Además encontraron que las partículas de Ni son más estables en las condiciones de APR que las partículas de Pt.

Por otra parte, también ha sido reportado que el tamaño de partícula de los catalizadores no posee incidencia en el grado de actividad en el APR. Wen y col. [25] indicaron que a

pesar de observar la sinterización de partículas de Pt, no encontraron gran desactivación del Pt soportado sobre Al_2O_3 , SiO_2 y HUSY, indicando que el efecto del tamaño de partícula del catalizador no es dominante.

IV.3. Efecto del tamaño de partícula

IV.3.1. Preparación y caracterización de catalizadores

De manera de obtener sólidos con diferente dispersión metálica se prepararon catalizadores de Pt (~1 y 2 % p/p) sobre SiO_2 (Aerosil 200) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Dycat internacional) utilizando dos métodos diferentes: impregnación a humedad incipiente (PtSi^{IMP} , PtAl^{IMP}) e intercambio iónico (PtSi , PtAl). Para la preparación por intercambio catiónico la SiO_2 fue suspendida en solución acuosa de NH_4OH bajo agitación previa a la adición de la solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ en una concentración tal que permite obtener 1 y 2 % de Pt. Para la preparación por intercambio aniónico se utilizó una solución acuosa de H_2PtCl_6 . Los detalles de la preparación han sido descriptos en el **Capítulo II**.

Con el objetivo de obtener un catalizador con baja dispersión metálica se preparó una muestra de PtSi tratada con una corriente de H_2 saturado con vapor a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{PtSi}^{\text{SINT}}$).

En la **Tabla IV-01** se resumen los resultados de la caracterización de las muestras por AA, quimisorción de H_2 , TEM y TPR. En la nomenclatura de los catalizadores, el número indica el contenido metálico.

Tabla IV-01. Resultados de caracterización de catalizadores de Pt

Catalizador	Contenido de Pt (% p/p)	Dispersión (H/Pt)	d_{va} (nm)	TPR	
				LT	HT
2PtSi ^{IMP}	2,3	0,20	5,5	147	400
2PtSi	2,0	0,60	2,2	155	410
2PtSi ^{SINT}	2,0	0,20	6,2	130	400
1PtSi	0,93	0,60	2,4	110	450
2PtAl ^{IMP}	2,3	0,54	2,0	130	350
2PtAl	1,8	0,71	1,5	115	405
1PtAl	0,96	0,80	1,4	75	367

De la **Tabla IV-01** se observa que las muestras impregnadas presentan menor dispersión metálica que las muestras preparadas por intercambio iónico. El catalizador 2PtAl^{IMP} presenta un tamaño promedio de partícula de 2,0 nm mientras que 2PtSi^{IMP} de 5,5 nm. El catalizador 2PtSi^{SINT} mostró una baja dispersión metálica y el mayor diámetro de partícula (6,2 nm).

El incremento del contenido de Pt de 1 a 2 % p/p no tiene grandes efectos en las propiedades de los catalizadores PtSi y PtAl, tal como se observa en la **Tabla IV-01**. Los perfiles de reducción obtenidos por TPR muestran la presencia de dos picos, el primero alrededor de los 107–155 °C y el segundo entre los 390 y 430 °C (denominados como LT y HT, respectivamente en la **Tabla IV-01**). De acuerdo a la literatura, los picos de baja temperatura (LT) se pueden asignar a la reducción de las especies oxidadas de Pt con interacción débil con el soporte [26, 27]. Respecto a los de alta temperatura (HT), Ho y col. [26] reportaron que para Pt/SiO₂, las especies con mayor interacción Pt–(O–Si)^{n-y} (n = +2 o +4) son reducidas a temperaturas por encima de los 400 °C. Varios autores reportaron que para Pt/Al₂O₃, la segunda banda de menor importancia es asignada a la reducción de especies oxiclорadas de Pt (PtOxCly) de mayor interacción con el soporte [27-29].

IV.3.2. Resultados del APR de glicerol con catalizadores Pt/SiO₂

Los resultados obtenidos en el APR del glicerol se muestran en la **Tabla IV-02** y **Figura IV-01**. Los valores de actividad catalítica reportados son los obtenidos luego de 2 horas de reacción.

Tabla IV-02. APR de glicerol con catalizadores Pt/SiO₂. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 horas de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Catalizador	2PtSi ^{IMP}	2PtSi	2PtSi ^{SINT}
X ^G (%)	5	9	4
X ^T (%)	17	15	16
RH ₂ (%)	4	8	3
H ₂ /CO ₂	1,7	2	1,9
SH ₂ (%)	68	81	75

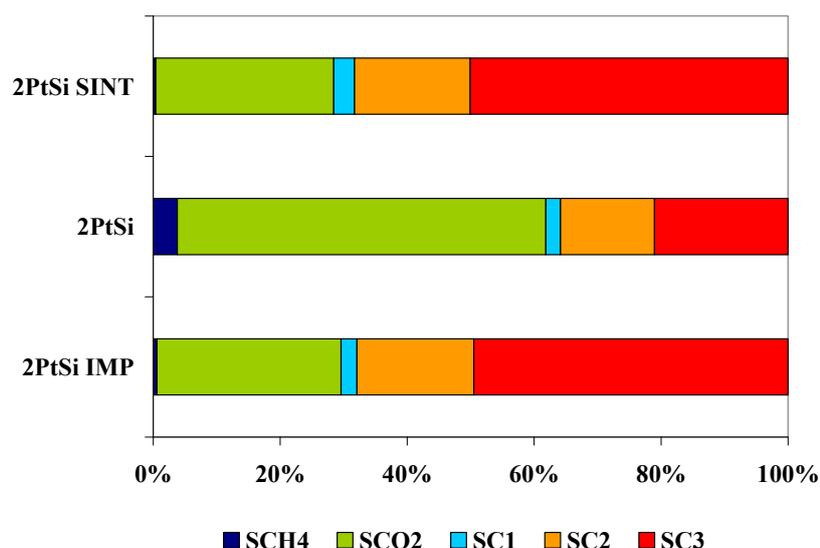


Figura IV-01. APR de glicerol con catalizadores Pt/SiO₂. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Los resultados muestran que los productos gaseosos son principalmente H₂ y CO₂ para todos los catalizadores, la relación H₂/CO₂ obtenida se encuentra en el rango entre 1,7 y 2, el contenido de CO es siempre inferior a 1000 ppm.

Analizando los resultados catalíticos puede verse que el catalizador con mayor dispersión metálica, 2PtSi, presenta la mayor selectividad y rendimiento a H₂ (SH₂= 81%, RH₂= 8%), el menor tamaño de partícula de este catalizador favorecería el anclaje y ruptura de los enlaces C-C que se pone en evidencia por la SCO₂= 58%. La menor contribución de las reacciones de ruptura de los enlaces C-O e hidrogenaciones se pone en evidencia por la SC₃= 21%.

Los catalizadores 2PtSi^{IMP} y 2PtSi^{SINT} poseen un tamaño de partícula similar entre sí (≈5,5–6,2 nm), y los resultados de actividad también son similares. El mayor tamaño de partícula favorecería las reacciones de ruptura de enlaces C-O e hidrogenaciones, siendo la SC₃ ≈ 50%, de esta manera se estaría evidenciando una dependencia de la reacción de reformado del glicerol con la estructura o tamaño de las partículas metálicas.

IV.3.3. Resultados del APR de glicerol con catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃

Los resultados catalíticos obtenidos, para los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ se muestran en la **Tabla IV-03** y **Figura IV-02**.

Tabla IV-03. APR de glicerol con catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃. Condiciones de reacción: 225 °C, 1 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Catalizador	2PtAl ^{IMP}	2PtAl
Dispersión (%)	54	71
X ^G (%)	13	24
X ^T (%)	23	38
SH ₂ (%)	61	88
H ₂ /CO ₂	1,6	1,8
RH ₂ (%)	7	17

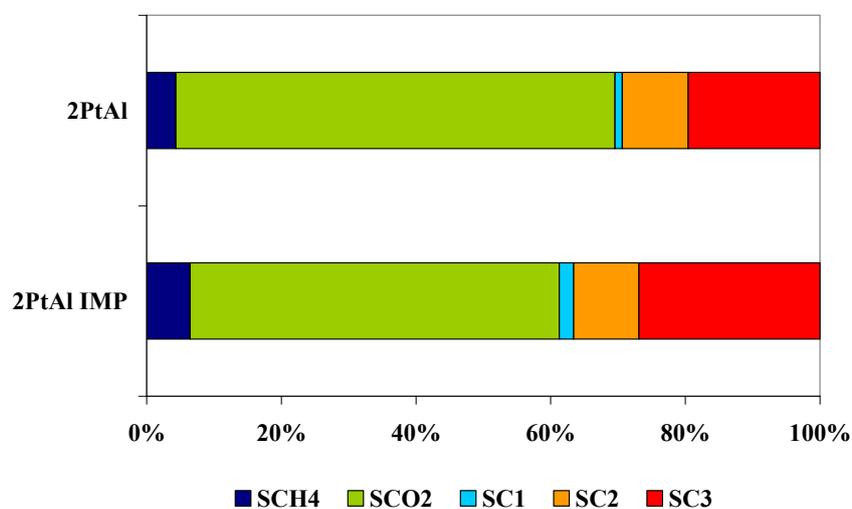


Figura IV-02. APR de glicerol con catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃. Condiciones de reacción: 225 °C, 25 bar N₂, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución al 10% de glicerol, agitación 700 rpm

Los resultados obtenidos muestran que la relación H₂/CO₂ obtenida es similar a los catalizadores soportados sobre SiO₂, en el rango entre 1,6 y 1,8.

Las diferencias de dispersión metálica de los catalizadores 2PtAl y 2PtAl^{IMP} son menores que en los catalizadores soportados sobre SiO₂, pero como ya fue indicado la mayor dispersión se obtuvo para 2PtAl (71%).

Se puede observar que el catalizador 2PtAl presenta mayor actividad que 2PtAl^{IMP} (24% vs 13%, **Tabla IV-03**, con mayor selectividad al reformado SCO₂ 60% vs 51%). Además se observa una disminución en la selectividad SC₃ para el catalizador más activo 2PtAl. Estos resultados nuevamente ponen en evidencia la promoción de reacciones de ruptura C-C para el catalizador con menor tamaño de partícula. Lehnert y Claus [23] postularon que la selectividad a H₂ aumenta con el tamaño de partícula de Pt porque favorece las reacciones de ruptura C-C sobre ensambles superficiales de Pt de bajo índice. Sin embargo, Wawrzetz y col. [19] han reportado que una alta concentración relativa de bordes y esquinas sobre la superficie de pequeñas partículas de Pt favorecen las reacciones de ruptura de enlaces C-H y C-C. Los resultados encontrados en esta tesis están de acuerdo con lo que ha sido postulado por estos autores [19].

IV.4. Efecto del soporte sobre el APR del glicerol

IV.4.1. Preparación y caracterización de catalizadores

El rol del soporte se estudió con catalizadores de Pt con similar dispersión metálica. Para ello se analizaron los soportes de SiO₂, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ y α -Al₂O₃ modificada por Ce y Zr, Ce₄Zr₁ α (CZA).

Se observan que los valores de S_{BET} varían de 8 m²/g para CZA a 200 m²/g para SiO₂ y γ -Al₂O₃. En la **Tabla IV-04** se presentan los resultados de la descomposición catalítica de isopropanol (IPA) sobre los diferentes soportes, técnica utilizada como método indirecto para la determinación de acidez superficial.

Tabla IV-04. Resultados de descomposición catalítica de isopropanol (IPA) de soportes

Soportes	S_{BET} (m^2/g)	Conversión de IPA (%) (250°C)	Selectividad (%)		
			acetona	propileno	diisopropiléter
SiO_2	200	10	93	7	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	205	100	-	96	4
$\text{Ce4Zr1}\alpha$	8	20	9	91	-
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	3	3	97	-

Como ha sido demostrado por Gervasini y col. [30], la deshidratación del isopropanol (que produce propileno y/o di-isopropiléter) es catalizada por sitios ácidos, la deshidrogenación (que produce acetona), en ausencia de sitio metálico, es catalizada por sitios ácidos y básicos a través de un mecanismo concertado sirviendo como medida de la basicidad de los materiales analizados. En la **Tabla IV-04** se pueden observar los resultados de conversión del isopropanol (X_{IPA} %) determinados a 250 °C.

Los resultados indican que la acidez de los soportes decrece en el orden: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CZA} > \text{SiO}_2$, la selectividad a acetona para los soportes CZA y SiO_2 fue mayor que el obtenido para los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, esto indicaría que la reacción del isopropanol se ve favorecida por la presencia de sitios fuertemente básicos. Por el contrario, la selectividad a propileno ($S_{\text{Propileno}}$), decrece para los soportes CZA y SiO_2 indicando que existen menos sitios ácidos fuertes y que no existen sitios del tipo base fuerte - ácido débil de Lewis.

En primer lugar, se realizará la comparación de catalizadores de Pt soportados sobre SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2PtSi y 2PtAl^{IMP}). Estos, son soportes de similar área BET ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$), pero con diferentes propiedades ácidas. Teniendo en cuenta que la SiO_2 presenta alta selectividad a acetona pero baja actividad, este soporte puede ser considerado con propiedades neutras. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta alta actividad global lo que evidencia la gran concentración superficial de sitios activos ácidos.

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Pt son indicadas en la **Tabla IV-05**.

Tabla IV-05. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Pt

Catalizador	Soporte S_{BET} (m ² /g)	Contenido de Pt (% p/p)	Dispersión (%)	d_{va} (nm)	TPR	
					LT	HT
2PtSi	200	2,0	60	2,2	155	410
2PtAl ^{IMP}	205	2,0	54	2,0	130	350
1PtSi	200	0,93	60	2,4	110	450
1Pt α Al	10	1,0	53	2,5	107	427
1PtCZA	8	1,1	60	2,1	134	391

IV.4.2. Resultados del APR de glicerol sobre catalizadores de Pt sobre distintos soportes

Los ensayos catalíticos fueron realizados en las condiciones indicadas en la sección experimental del **Capítulo II**. Los resultados del APR del glicerol a 250 °C utilizando SiO₂ y γ -Al₂O₃ (sin Pt) mostraron niveles de conversión prácticamente nulos (\approx 1%). Comparando estos resultados con los del test de isopropanol (**Tabla IV-04**), no se observa en el APR del glicerol de γ -Al₂O₃ el efecto por sitios ácidos que sí se puede observar en el test de isopropanol. Esto podría deberse a que en condiciones de APR la presencia de agua líquida disminuye la acidez de la γ -Al₂O₃.

Los resultados del reformado en fase líquida del glicerol se muestran en la **Tabla IV-06** y **Figura IV-03**.

Tabla IV-06. Resultados del APR del glicerol sobre PtSi y PtAl. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Catalizador	2PtSi	2PtAl ^{IMP}
Dispersión (%)	60	54
X ^G (%)	9	13
X ^T (%)	15	23
RH ₂ (%)	8	7
H ₂ /CO ₂	2	1,6
SH ₂ (%)	81	61

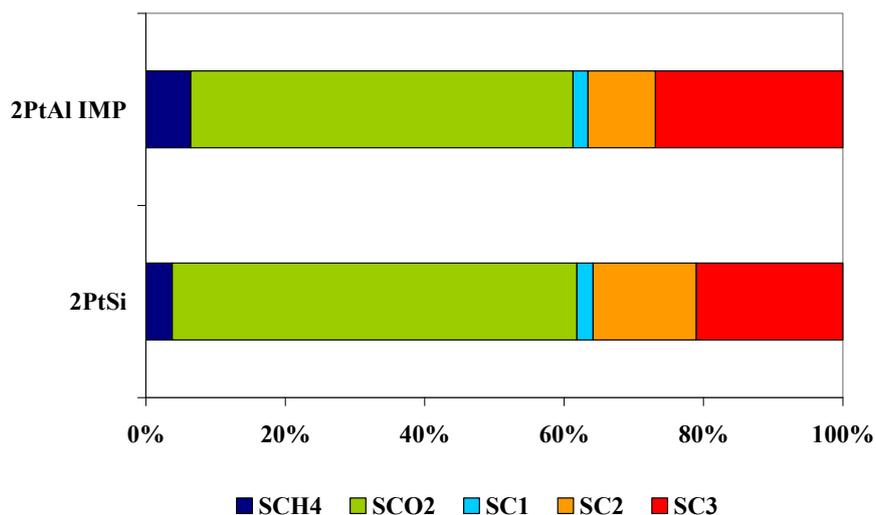


Figura IV-03. Resultados del APR del glicerol sobre PtSi y PtAl. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Es posible observar que a pesar de las notables diferencias en las propiedades ácido-base de los soportes, los catalizadores no evidencian grandes diferencias en la selectividad. Las pequeñas diferencias de selectividad que se observan en la **Figura IV-03** podrían deberse a los diferentes niveles de conversión.

Según el esquema de reacciones propuestos en el capítulo anterior, las reacciones de deshidratación favorecidas por la presencia de sitios ácidos superficiales conducirían a productos tales como acetol y acetona, sin embargo, el catalizador 2PtAl^{IMP} presenta un contenido similar al PtSi. Esto pone en evidencia que la acidez del soporte se neutraliza en el medio acuoso de la reacción en APR.

Por ello, posteriormente fue estudiado el efecto de un soporte con propiedades redox, que consiste de α -Al₂O₃ modificada con Ce y Zr. A partir de α -Al₂O₃ comercial se preparó por impregnación, y de manera sucesiva (primero Zr y posteriormente Ce), a partir de soluciones acuosas de ZrO(NO₃)₂xH₂O (Aldrich), y Ce(NO₃)₃.6H₂O (Alfa), con un contenido de óxidos de Ce y Zr de 5% p/p. Los detalles de la preparación se encuentran en el **Capítulo II**.

En un trabajo de tesis previo [31] se estudió el efecto de la composición de Ce y Zr sobre las propiedades redox del soporte, se determinó una ligera disminución en la superficie específica y en el volumen de poros de todos los soportes modificados por el

agregado de CeO_2 y/o ZrO_2 comparados con los valores obtenidos para el soporte de referencia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para el soporte $\text{Ce}_4\text{Zr}_1\alpha$ (CZA), por DRX (**Figuras IV-04 (a) y (b)**) se detectaron picos a $2\theta = 28,68^\circ$ (*); $47,86^\circ$ (\diamond) correspondientes a una estructura del tipo $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (JCPDS 28-0271), esto indicaría la formación de una especie de óxido mixto del tipo $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ de fase cúbica tal como lo reportaron previamente Fornasiero y col. [32].

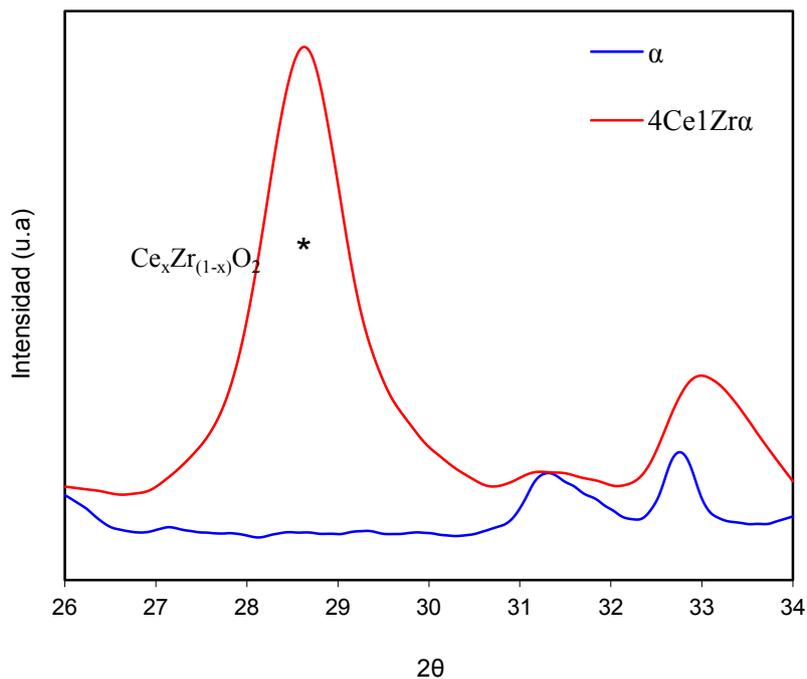


Figura IV-04(a). Difractograma de RX del soporte CZA

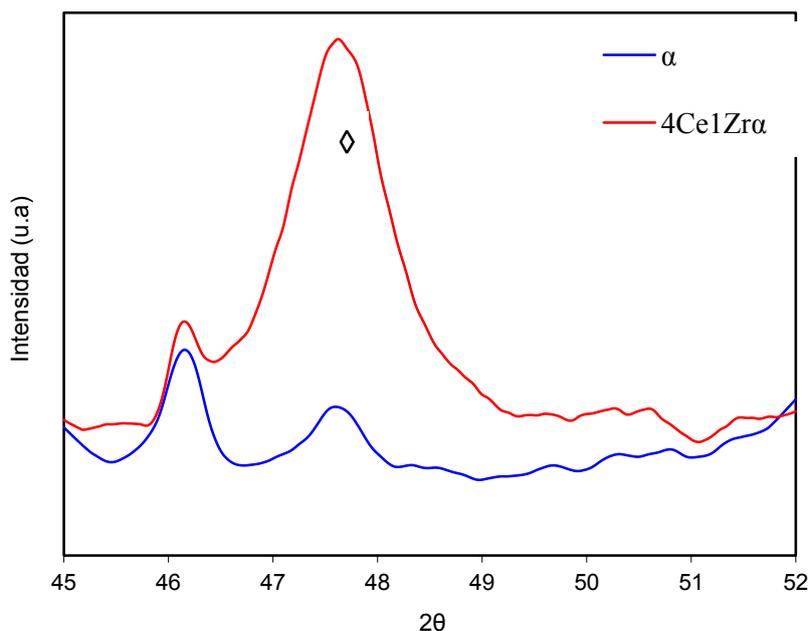


Figura IV-04(b). Difractograma de RX del soporte CZA

En la **Tabla IV-07** se presentan los resultados obtenidos por XPS para el compuesto $Ce_4Zr_1\alpha$, donde se muestra la energía de enlace (BE) del O 1s, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2} y Al 2p, y la relación de las intensidades Ce/Al y Zr/Al. De acuerdo a estos resultados, la energía de enlace de la Zr(IV) en la matriz del soporte disminuye a 181,7 eV, debido a que la matriz rica en cerio se ve modificada por la presencia de la zirconia. Esto indica una fuerte interacción entre el cerio y la zirconia, probablemente formando una solución sólida, lo cual podría ser consecuencia de la formación del óxido mixto $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ evidenciado por DRX.

Tabla IV-07. Resultados obtenidos por XPS para el soporte CZA

SopORTE	O1s /eV	Ce 3d _{5/2} /eV	Zr 3d _{5/2} /eV	Al 2p /eV
CZA	531,5	883,1	181,7	74,3
	533,4	887,8		
		898,7		
SopORTE		(nCe/nZr)	(nCe/nAl)	(nZr/nAl)
	bulk	2,86	0,012	0,004
CZA	Ecuación II.19	2,14	0,083	0,040
	Ecuación II.20	3,20	0,110	0,034

Las características estructurales y morfológicas del catalizador $\text{PtCe}_4\text{Zr}_1\alpha$, presentadas en la **Tabla IV-05**, indican que las partículas de Pt son del orden de 2 nm. El consumo de hidrógeno determinado por TPR resultó mayor a la reducción completa Pt, lo que puede estar indicando la reducción del Ce favorecida por el Pt [33, 34].

Los resultados de la actividad en la reacción de APR del glicerol se muestran en la **Tabla IV-08** y **Figura IV-05**.

Tabla IV-08. APR de glicerol sobre diferentes soportes. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N_2 inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Catalizador	1PtSi	1Pt α Al	1PtCZA
Dispersión (%)	60	53	60
X^G (%)	12	18	29
X^T (%)	29	43	60
RH_2 (%)	9	13	20
H_2/CO_2	2,0	1,7	1,7
SH_2 (%)	78	71	81

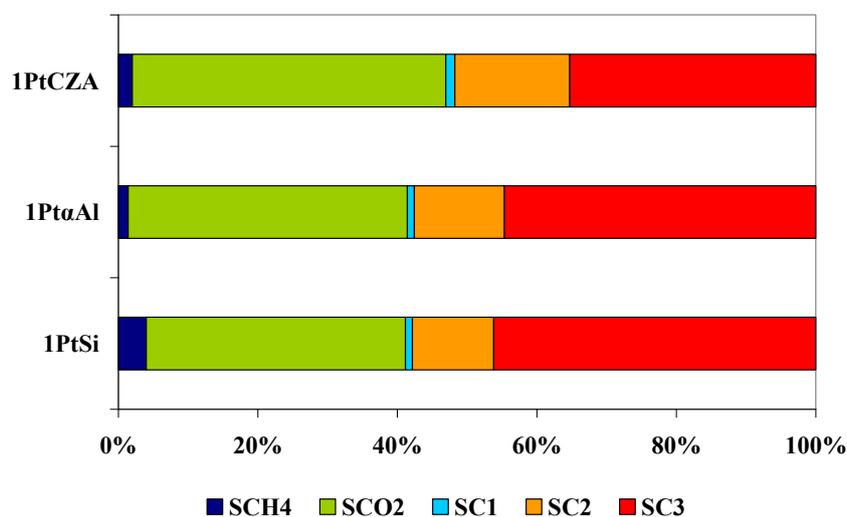


Figura IV-05. APR de glicerol sobre diferentes soportes. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N_2 inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

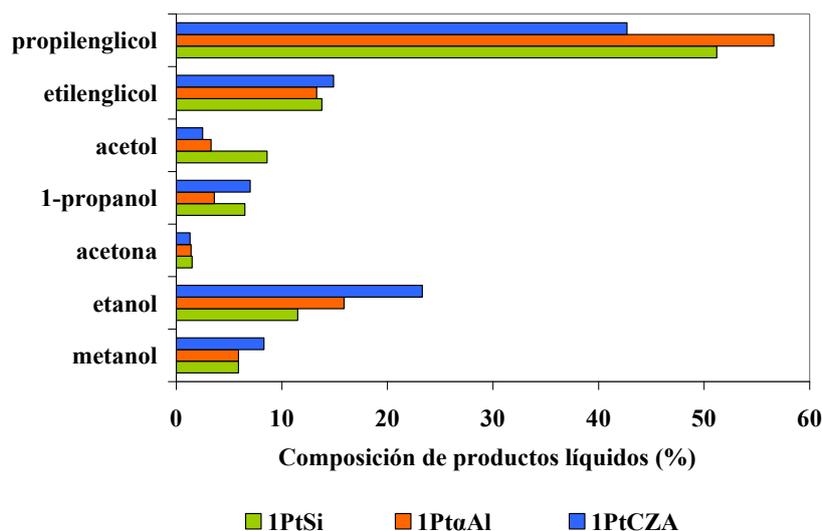


Figura IV-06. Composición molar de productos líquidos. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Comparando los resultados obtenidos a 250 °C, se observa que el catalizador 1PtCZA muestra la mayor actividad a productos gaseosos ($X^G = 29$) con la mayor selectividad al reformado ($SCO_2 = 45$ y $SH_2 = 81$).

El comportamiento del sistema 1PtCZA podría estar asociado a las propiedades redox del soporte Ce₄Zr₁α. Mientras que para los catalizadores PtSi y PtαAl la activación del agua se produce sólo sobre los sitios metálicos de Pt; en el catalizador PtCZA, el óxido mixto de Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ podría participar también además de los sitios metálicos de Pt.

Como ha sido indicado en bibliografía Pt soportado en óxidos reducibles como TiO₂ y ZrO₂ muestran mayor actividad para la reacción de WGS [12]. En cuanto a soportes con Ce y Zr, se ha propuesto en bibliografía que la reacción de WGS ocurre mediante un mecanismo vía formiato. En este mecanismo, se produce la formación de puentes de grupos OH en los sitios defectuosos de Ce³⁺ y la presencia de Zr⁺⁴ en interacción con Ce⁺³ facilita la descomposición de los formiatos [35].

La promoción de esta reacción genera un aumento considerable en la selectividad al reformado ya que como proponen varios autores [6, 36] la etapa controlante de la velocidad de reacción es la reacción de WGS y no las reacciones de ruptura C-C.

En el trabajo de Vignatti y col. [37], se determinó que la mayor actividad exhibida por catalizadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ ricos en Ce puede ser explicada considerando que durante la reducción de esta muestra se forma una mayor concentración de grupos OH. En

contraste, la actividad de la reacción de WGS sobre Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ es menor que la actividad sobre Pt/CeO₂ gracias a que la estabilidad de las especies formiato se incrementan sobre catalizadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ ricos en Zr, disminuyendo de esta manera la velocidad de descomposición del formiato, lo que puede limitar la velocidad de reacción en el mecanismo asociativo de la WGS.

Por otra parte, en otro trabajo de los mismos autores, se demuestra que la reacción es más rápida mediante un mecanismo bi-funcional del metal-soporte, el catalizador Pt/TiO₂ no solo provee los sitios activos para la adsorción del CO sino que también promueve la reducción de los iones Ti⁴⁺ a Ti³⁺ en la interfase metal-soporte, lo que genera sitios de vacancia de oxígeno que activan el agua y liberan hidrógeno [38].

Por lo tanto, la muy buena performance alcanzada con el catalizador 1PtCZA puede ser atribuida al efecto sinérgico entre el sitio metálico de Pt y los sitios de activación del agua de óxidos reducibles.

IV.5. Estudio de la estabilidad del catalizador PtCZA

Se estudió la estabilidad del catalizador PtCZA ya que resultó ser el más activo y selectivo al reformado del glicerol en fase líquida. Para ello se realizó la evaluación catalítica de 4 muestras de catalizador usado y se analizó el mecanismo responsable de la desactivación mediante la caracterización de las muestras post-reacción utilizando XPS, TEM y Raman.

Para estudiar la estabilidad se realizaron tres ensayos sucesivos de reacciones, donde el catalizador fue reutilizado. Las condiciones de reacción en todos los ensayos fueron de 12 bar de presión de N₂ inicial, 250°C de temperatura y tiempo de reacción de 2 h.

Para completar el estudio se realizó un cuarto ensayo de reacción con una muestra usada y regenerada en flujo de aire a 500°C durante 1 hora.

En la siguiente **Tabla IV-09** y **Figura IV-07** se presentan los resultados de actividad catalítica.

Tabla IV-09. Resultados de actividad catalítica en el estudio de estabilidad del catalizador 1PtCZA. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Ensayos de actividad	1° uso	2° uso	3° uso	Regenerado
X ^G (%)	29	24	23	31
X ^T (%)	60	68	80	69
SCO ₂ (%)	45	35	27	40
SC ₃ (%)	35	42	47	40
RH ₂ (%)	20	18	17	17

1° uso: corresponde a un test de 2 horas de reacción con catalizador fresco reducido.

2° uso: corresponde a un test de 2 horas de reacción con la muestra descargada en el 1° uso, lavada, secada a 120°C y nuevamente reducida.

3° uso: corresponde a un test de 2 horas de reacción con la muestra descargada en el 2° uso, lavada, secada a 120°C y nuevamente reducida.

Regenerada: corresponde a un test de 2 horas de reacción con la muestra descargada en el 3° uso, lavada, secada, calcinada a 500°C y nuevamente reducida.

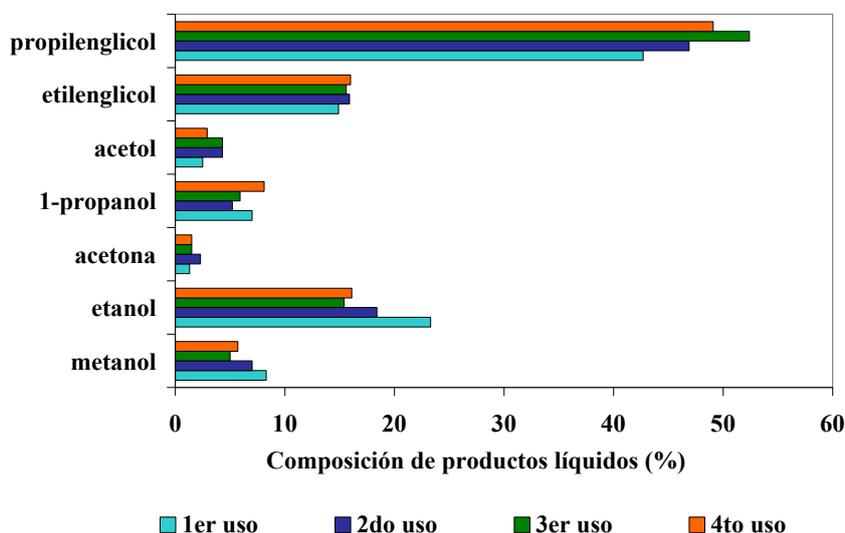


Figura IV-07. Composición de productos líquidos en el estudio de estabilidad del catalizador 1PtCZA. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar N₂ inicial, 2 h de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol, agitación 700 rpm

Se puede observar que luego del primer ensayo de reacción, el catalizador muestra cierta desactivación. En el 2^{do} y 3^{er} ensayo, la conversión a productos gaseosos y la selectividad SCO_2 disminuye, mientras que la selectividad a productos laterales SC_3 se incrementa, conduciendo a una pérdida de rendimiento a H_2 . Luego de la regeneración, 4^{to} ensayo, se observa que la conversión a gases se recupera, pero no el rendimiento a H_2 debido a la conversión a productos líquidos laterales (**Tabla IV-09**). Si se analiza la composición de los líquidos, se observa un incremento en la selectividad a PG. Esto resulta interesante si se considera que el PG es un producto de mayor valor agregado.

Para comprender los mecanismos de desactivación presentes en estas condiciones de reacción, los catalizadores usados fueron caracterizados mediante las técnicas TEM, Raman y XPS.

De manera de analizar el posible aumento de tamaño de partículas bajo las condiciones de reacción, se analiza el d_{va} por la técnica TEM del catalizador 1PtCZA posreacción en función del tiempo de reacción (**Tabla IV-10**). El incremento del tamaño de partícula con el tiempo de reacción se observa en la **Tabla IV-10**, el rápido sinterizado ocurre durante los primeros minutos de reacción hasta la primera hora.

Tabla IV-10. Tamaño de partícula en función del tiempo de reacción determinado por TEM para el catalizador 1PtCZA

1PtCZA	fresco	Usado 15 min	Usado 60 min	Usado 120 min	Usado 1440 min
d_{va} (nm)	2,1	3	3,8	3,8	3,9

Por TGA/TPO no fue posible determinar cambios de peso en las muestras usadas posreacción. Se utilizó una técnica más sensible como la espectroscopia Raman. En la muestra usada en el 3^o ensayo consecutivo de reacción no se observó la presencia de depósitos carbonosos del tipo coque en el rango 1200 y 1700 cm^{-1} , pero se observó una banda a 4400 cm^{-1} que podría ser atribuida a moléculas con grupos $-CH$, aromáticos y aldehídos y/o grupos ciclopropanos (**Figura IV-08**). Esto podría indicar que debido a la quimisorción de productos laterales de reacción podría disminuir la actividad catalítica por bloqueo de sitios activos.

El análisis por espectroscopia Raman del catalizador regenerado por la calcinación en flujo de aire a 500 °C durante 1 h, muestra que la banda a 4400 cm^{-1} desaparece, lo que

estaría indicando que el tratamiento térmico permite la eliminación de los compuestos quimisorbidos.

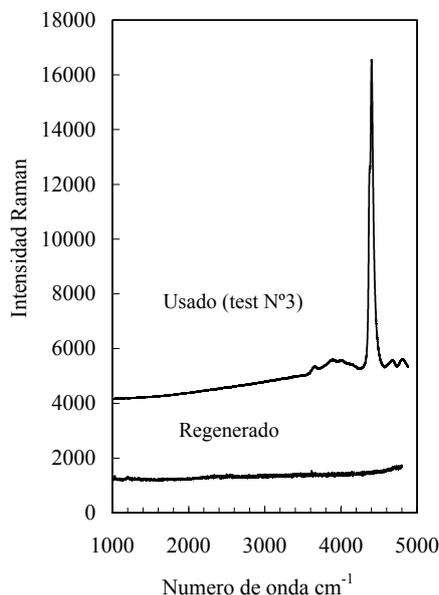


Figura IV-08. Espectro Raman de 1PtCZA usado en Test 3° y regenerado

En la **Tabla IV-11** se muestran los resultados obtenidos por XPS de los catalizadores 1PtCZA fresco y regenerado, donde se muestra la energía de enlace (BE) del Pt 4f_{7/2}, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2} y Al 2p. La fuerte interacción entre Ce y Zr se evidencia por el descenso en el valor de BE del Zr3d_{5/2} (181,6-181,8 eV) con respecto al valor para ZrO₂ (182,5 eV), como fue reportado en bibliografía (**Figuras IV-09 y IV-10**) [39].

Para ambas muestras se observa en la región correspondiente a Pt4f_{7/2} un solo pico a 70,7 eV indicando la reducción completa del platino (**Figuras IV-11 y IV-12**).

Tabla IV-11. Caracterización por XPS, Energías de enlace (eV) y fracción atómica superficial para el catalizador 1PtCZA

	Pt 4f _{7/2} eV	Ce 3d _{5/2} eV	Zr 3d _{5/2} eV	Al 2p eV	(Pt/Al)	(Pt/Zr)	(Pt/Ce)
1PtCZA fresco	70,7	881,2 (v ⁰) 884,8 (v') 915,9 (u''', 4,6%)	181,6	73,8	0,030	2,03	3,50
1PtCZA regenerado	70,7	881,6 (v ⁰) 885,2 (v') 916,8 (u''', 3%)	181,8	74,2	0,014	1,18	2,89

La región del Ce 3d muestra la presencia de Ce^{4+} y Ce^{3+} . Para Ce^{4+} las bandas Ce 3d_{5/2} y Ce 3d_{3/2} (separadas por 18,5 eV) son caracterizadas por tres contribuciones designadas como v, v'', v''' y u, u'', u''', respectivamente [40]. Debido a que el pico u''' indica exclusivamente al Ce^{4+} , puede usarse como medida cuantitativa de la cantidad de Ce^{4+} , y la diferencia cuantifica el Ce^{3+} . Como ha sido indicado en bibliografía, si todo el Ce se encuentra como Ce^{4+} , el área integrada del pico u''' con respecto al área total del Ce 3d constituye alrededor del 14% de la intensidad total [41]. Los resultados de los catalizadores (fresco y regenerado), en la **Tabla IV-11** y en las **Figuras IV-09 a IV-14**, muestran la presencia de Pt^0 , Ce^{+3} y Zr^{+4} , lo que permite explicar el rol del soporte en la reacción de water-gas-shift. Además, se observa que la relación de intensidad del Pt a los elementos del soporte (Al, Zr y Ce) decrece en la muestra regenerada, lo que confirmaría la pérdida de platino superficial por sinterizado.

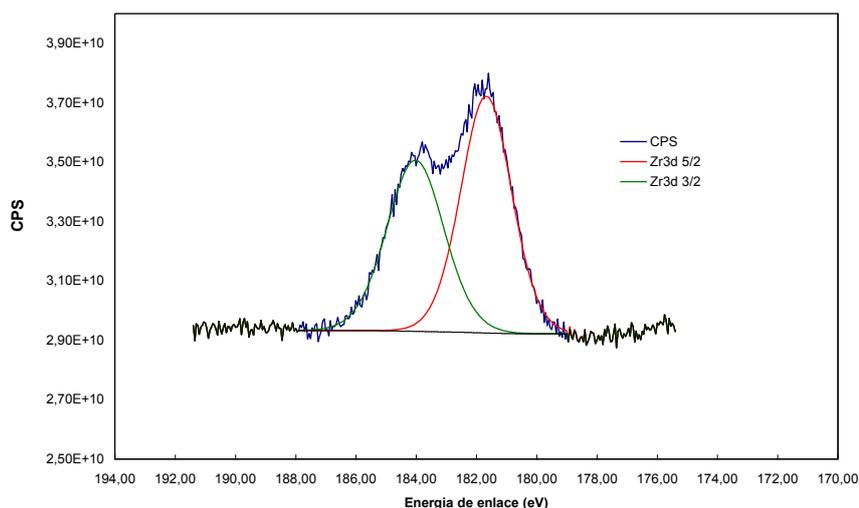


Figura IV-09. Espectro XPS para los niveles 3d_{3/2} y 3d_{5/2} del Zr para el catalizador 1PtCZA fresco

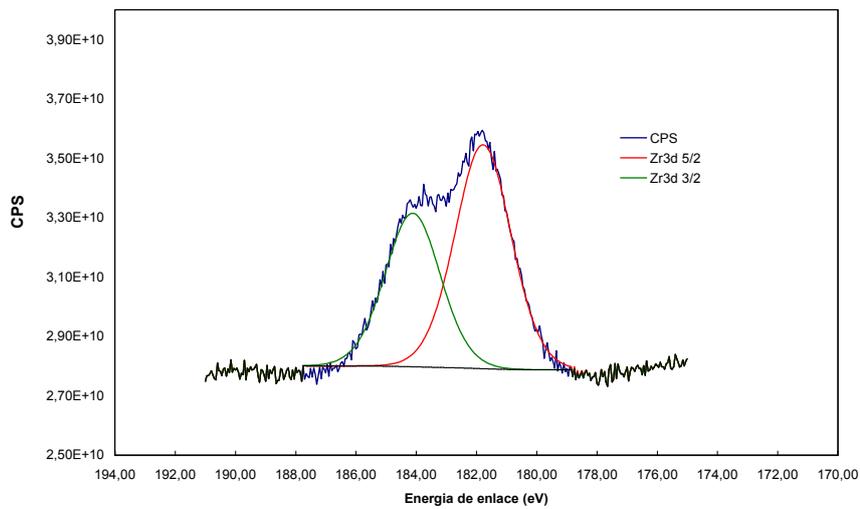


Figura IV-10. Espectro XPS para los niveles $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Zr para el catalizador 1PtCZA regenerado

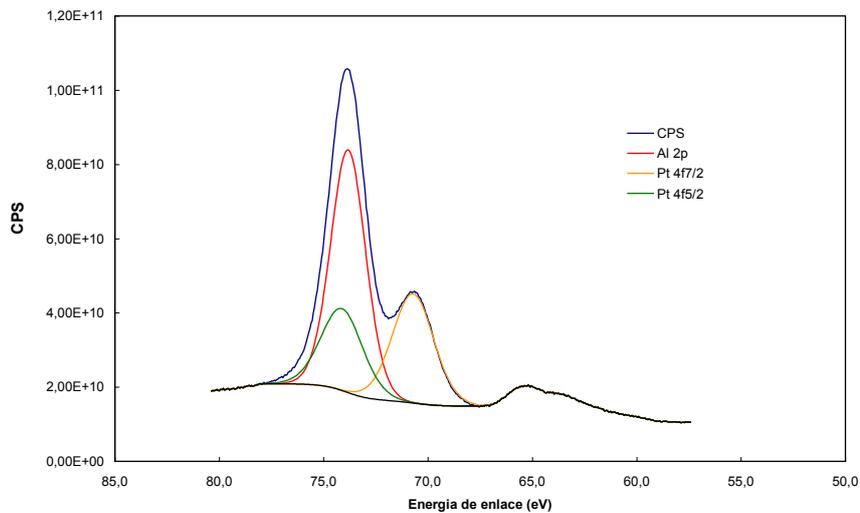


Figura IV-11. Espectro XPS para los niveles $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ del Pt y $2p$ del Al para el catalizador 1PtCZA fresco

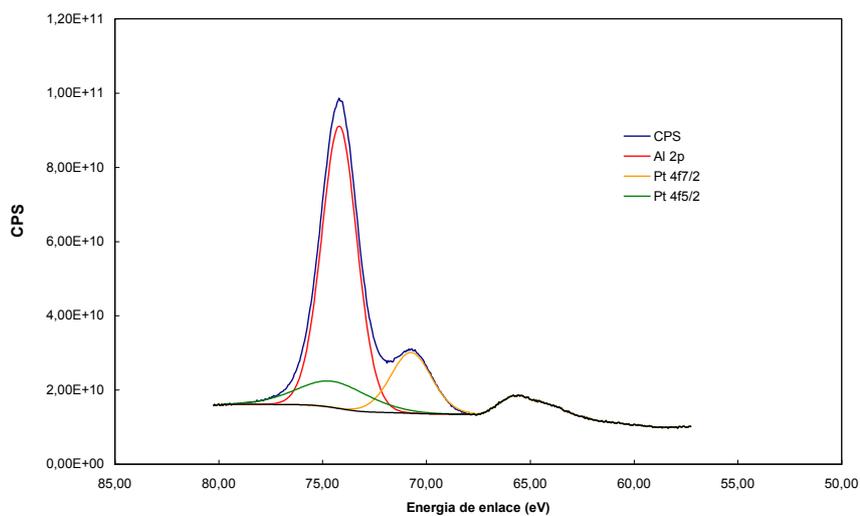


Figura IV-12. Espectro XPS para los niveles $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ del Pt y 2p del Al para el catalizador 1PtCZA regenerado

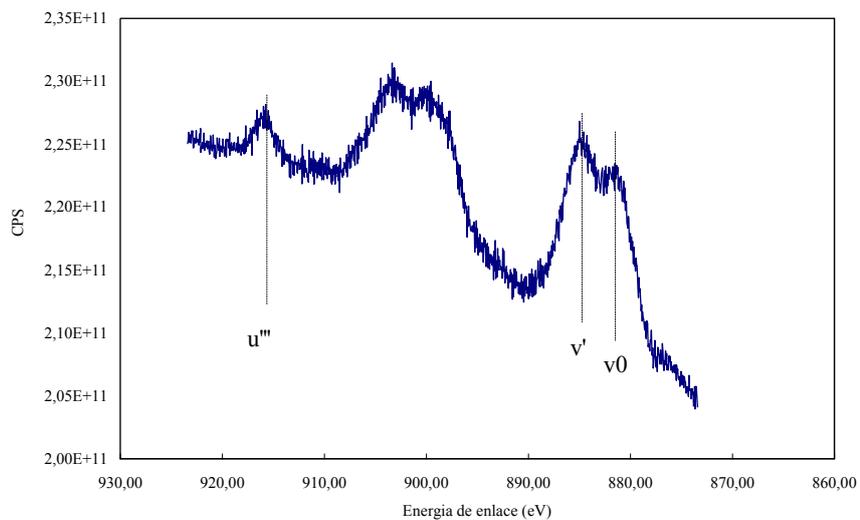


Figura IV-13. Espectro XPS para los niveles $Ce\ 3d_{5/2}$ y $Ce\ 3d_{3/2}$ del Ce para el catalizador 1PtCZA fresco (Ce^{+3} : v^0 y v' ; Ce^{+4} : u''')

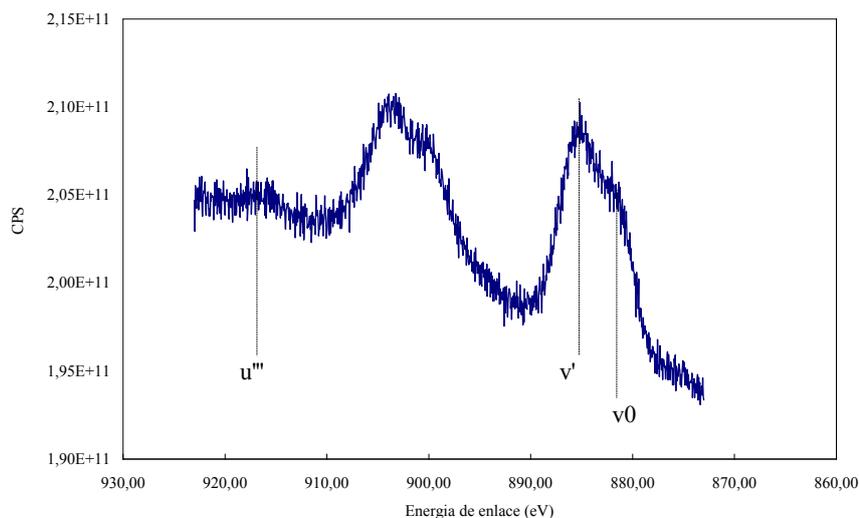


Figura IV-14. Espectro XPS para los niveles Ce $3d_{5/2}$ y Ce $3d_{3/2}$ del Ce para el catalizador 1PtCZA regenerado (Ce⁺³: v⁰ y v'; Ce⁺⁴: u''')

IV.6. Conclusiones del capítulo

En este Capítulo se presentaron resultados de reformado en fase líquida de glicerol para obtener hidrógeno a partir de catalizadores de Pt utilizando soportes como SiO₂, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ y α -Al₂O₃ modificada con CeO₂ y ZrO₂

Se pudo determinar que el mayor efecto sobre la actividad de reformado en condiciones APR lo tiene el tamaño de partícula metálica. El menor tamaño de partícula metálica favorece el anclaje y ruptura de los enlaces C-C, por sobre los enlaces C-O y reacciones de hidrogenación.

El efecto de acidez del soporte no se puso en evidencia en las condiciones de reacción del APR. Mientras que las propiedades redox del soporte tuvieron un rol importante en la promoción de la reacción de WGS. El catalizador 1PtCZA resultó el más activo ($X^G = 29\%$), con la mayor selectividad al reformado ($SCO_2 = 45\%$) y el mayor rendimiento a H₂ ($RH_2 = 20\%$).

La presencia de átomos de Pt⁰, Ce⁺³ y Zr⁺⁴ confirmados por XPS, permiten explicar el rol del soporte en la reacción de WGS.

La caracterización por TEM, Raman y XPS del catalizador fresco y usado permitió determinar que la principal causa de la desactivación observada, es debida a la

sinterización inicial que sufren las partículas de Pt y a la quimisorción de productos laterales de reacción.

El sistema 1PtCZA puede ser regenerado, recuperando la actividad de los sitios bloqueados por la quimisorción de productos laterales, pero con cierta pérdida de superficie metálica debido al sinterizado.

Es de destacar que en las condiciones APR el reactor opera con presión de hidrógeno que favorecen las reacciones de hidrogenólisis. Esto se pone en evidencia por la presencia de un importante subproducto, el PG.

En este sentido, tanto el catalizador Pt/Si como Pt/CZA resultaron activos para la hidrogenólisis a PG. A partir de estos resultados, en los próximos capítulos se orientará el desarrollo del catalizador para favorecer el rendimiento a propilenglicol.

IV.7. Referencias

- [1] RR Soares, DA Simonetti, JA Dumesic. *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3982–3985
- [2] MB Valenzuela, CW Jones, PK Agrawal. *Energy and Fuels* 20 (2006) 1744–1752
- [3] E Gürbüz, E Kunkes, JA Dumesic. *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 134–141
- [4] DL King, L Zhang, G Xia, AM Karim, DJ Heldebrant, X Wang, T Peterson, Y Wang. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 206–213
- [5] GW Huber, JW Shabaker, ST Evans, JA Dumesic. *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 226–235
- [6] JW Shabaker, RR Davda, GW Huber, D Cortright, JA Dumesic. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 344–352
- [7] RR Davda, JW Shabaker, GW Huber, D Cortright, JA Dumesic. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 171–186
- [8] K Hayak, R Kramer, Z Paal. *Applied Catalysis A: General* 162 (1997) 1
- [9] EV Benvenuto, L Franken, CC Moro. *Langmuir* 15 (1999) 8140
- [10] H Iida, A Igarashi. *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 152-160
- [11] P Panagiotopoulou, DI Kondarides. *Catal. Today* 112 (2006) 49
- [12] JW Shabaker, GW Huber, RR Davda, RD Cortright., JA Dumesic. *Catalysis Letters* 88 (2003) 1-8

- [13] W Turek, J Haber, A Krowiak. *Applied Surface Science* 252 (2005) 823
- [14] N Ichikawa, S Sato, R Takahashi, T Sodesawa. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 106
- [15] JW Shabaker, GW Huber, RR Davda, D Cortright, JA Dumesic. *Catalysis Letters* 88 (2003) 1–8
- [16] RL Manfro, AF da Costa, NFP Ribeiro, MVM Souza. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 330–335
- [17] AO Menezes, MT Rodrigues, A Zimmaro, LEP Borges, MA Fraga. *Renewable Energy* 36 (2011) 595–599
- [18] A Iriondo, JF Cambra, VL Barrio, MB Guemez, PL Arias, MC Sanchez-Sanchez, RM Navarro, JLG Fierro. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 83–93
- [19] B Wawrzetz, A Peng, A Hrabar, A Jentys, A Lemonidou, JA Lercher. *Journal of Catalysis* 269 (2010) 411–420
- [20] B Roy, K Artyushkova, HN Pham, L Li, AK Datye, CA Leclerc. *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 18815-18826
- [21] B Roy, U Martinez, K Loganathan, AK Datye, CA Leclerc. *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 8143-8153
- [22] RL Manfro, AF da Costa, NFP Ribeiro, MMVM Souza. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 330–335
- [23] K Lehnert, P Claus. *Catalysis Communications* 9 (2008) 2543-2546
- [24] T Jiang, T Wang, L Maa, Y Li, Q Zhang, X Zhang. *Applied Energy* 90 (2012) 51–57
- [25] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian. *International journal of hydrogen energy* 33 (2008) 6657–6666
- [26] LW Ho, CP Hwang, JF Lee, I Wang, CT Yeh. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136 (1998) 293–299
- [27] S Jongpatiwut, N Rattanapuchapong, T Rirksomboon, S Osuwan, DE Resasco. *Catalysis Letters* 122 (2008) 214–222
- [28] H Lieske, G Lietz, H Spindler, J Volter. *Journal of Catalysis* 81 (1983) 8–16
- [29] VA Mazzieri, JM Grau, JC Yori, CR Vera, CL Pieck. *Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 161–168
- [30] Gervasini A, Fenyvesi J, Auroux A. *Catalysis Letters* 43 (1997) 228
- [31] F Pompeo. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, (2008)

- [32] P Fornasiero, R Di Monte, GR Rao, J Kaspar, S Meriani. *Journal of Catalysis* 151 (1995) 168
- [33] MJ Tiernan, OE Finlayson. *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 23–35
- [34] LF Liotta, A Longo, G Pantaleo, G Di Carlo, A Martorana, S Cimino, G Russo, G Deganello. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 470–477
- [35] S Ricote, G Jacobs, M Milling, Y Ji, P Patterson, B Davis. *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 35-47
- [36] Yong Guo, Muhammad Usman Azmat, Xiaohui Liu, Yanqin Wang, Guanzhong Lu. *Applied Energy* 92 (2012) 218–223
- [37] CI Vignatti, MS Avila, CR Apesteguía, TF Garetto. *Catalysis Today* 171 (2011) 297– 303
- [38] Ch Vignatti, MS Avila, CR Apesteguía, TF Garetto. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 7302-7312
- [39] AE Nelson, KH Schulz. *Applied Surface Science* 210 (2003) 206–221
- [40] MV Rama Rao, T Shripathi. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 87 (1997) 121–126
- [41] JZ Shyu, K Otto, WLH Watkins, GW Graham, RK Belitz, HS Gandhi. *Journal of Catalysis* 114 (1988) 23–33

Capítulo V

Hidrogenólisis de glicerol en fase líquida con catalizadores de PtSn/SiO₂

Capítulo V. Hidrogenólisis de glicerol en fase líquida con catalizadores de PtSn/SiO₂

V.1. Resumen del capítulo

Tal como fue descrito en el capítulo anterior, es posible obtener H₂ del APR de glicerol y además productos líquidos de importancia comercial. Dado que en las condiciones de reacción hemos obtenido propilenglicol (PG) como producto principal en la fase líquida (aproximadamente, 50%), se planteó en esta tesis estudiar esta reacción para maximizar la producción de PG.

Para ésto, focalizamos el estudio en el diseño de catalizadores que sean selectivos a la ruptura de enlaces C-O e hidrogenaciones frente a la ruptura C-C y establecer condiciones de reacción favorables para la producción de PG.

De este modo, en este capítulo se analiza la hidrogenólisis de glicerol utilizando catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre SiO₂ sintetizados mediante técnicas controladas de preparación derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Se analiza el efecto de la presión inicial de H₂ y la influencia del contenido de Sn.

V.2. Introducción

El propilenglicol es un importante commodity tradicionalmente derivado de óxidos de propileno. La dependencia con el petróleo crudo como fuente de propileno y propilenglicol ha causado una gran inestabilidad tanto en el precio como en la oferta, pero la oferta de glicerol proveniente del biodiesel, abundante y más barata, podría resolver este problema.

La hidrogenólisis del glicerol a propilenglicol ha sido previamente estudiada utilizando Pt [1,2]. Roy y col. [3] reportaron en 2010 la hidrogenólisis en fase acuosa del glicerol a 1,2-propanediol (propilenglicol), con una mezcla de catalizadores de 5 % Pt/Al₂O₃ y 5 % Ru/Al₂O₃ sin agregado externo de hidrógeno. En 6 horas de reacción en modo batch a 220°C obtuvieron una conversión de glicerol de 50% y una selectividad a PG de 47 %.

Guo y col. [4] sintetizaron catalizadores de Cu soportados sobre γ -Al₂O₃ y diferentes tipos de zeolitas: HY, 13X, HZSM-5 y Hb. La mejor performance se obtuvo con Cu/ γ -Al₂O₃. Los resultados experimentales junto con los estudios de caracterización por TPD y DRX revelaron que la carga de Cu óptima fue de 2,7 mmol de Cu metálico/g de γ -Al₂O₃. Este catalizador presenta una selectividad a propanodiolos del 96,8% con una conversión de glicerol del 49,6% a 220 °C, 15 bar de presión de H₂ inicial, 10 h y una relación molar Cu/glicerol = 3:100.

Dasari y col. [5] estudiaron catalizadores de níquel, paladio, platino y cobre soportados sobre C, Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃ y cromito de cobre, evaluando el efecto de la temperatura, presión de hidrógeno, contenido de agua, masa de catalizador y temperatura de reducción. A temperaturas superiores a 200 °C y presiones de hidrógeno de 14 bar, observaron una disminución en la selectividad a PG. Además con la disminución del contenido de agua en la alimentación aumentó el rendimiento de PG. Propusieron y validaron el camino de reacción a través del intermediario acetol para convertir el glicerol en PG. Este camino consiste en un primer paso con la formación del acetol, la que puede llevarse a cabo a presión atmosférica, mientras que un segundo paso requiere una cierta presión parcial de hidrógeno en el sistema. Entre todos los catalizadores estudiados el más efectivo fue el catalizador de cromito de cobre. La selectividad a PG obtenida en condiciones medias de reacción fue mayor al 73%.

Los catalizadores bimetálicos han recibido una gran atención ya que se ha visto a través de muchos estudios que la presencia de un segundo componente puede inducir cambios significativos tanto en la actividad como en la selectividad de las reacciones catalíticas [6, 7]. La variación en la performance del catalizador es comúnmente explicada sobre la base de efectos electrónicos y/o geométricos. Sin embargo, los factores geométricos y electrónicos generalmente no pueden ser separados como parámetros independientes.

En el trabajo de Daniel y col. [8], se determinó que los catalizadores bimetálicos de Pt-Re/C (5,7 %p/p Pt, 4,6 %p/p Re) presentan mayor actividad que los catalizadores monometálicos de Pt aunque la selectividad a PG es menor. Otros sistemas bimetálicos como Pt-Ru/C (1,9 %p/p Pt, 4,7 %p/p Ru) muestran que la selectividad mejora más que la actividad, cuando se compara con el catalizador monometálico de Ru [9].

Los catalizadores mencionados en esta breve introducción, han sido preparados por técnicas clásicas como la impregnación a humedad incipiente y por reacciones redox superficiales. Estas técnicas de preparación no aseguran un control eficiente de la fase

bimetálica. La preparación de un catalizador bimetálico a partir de la Técnica de Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOSM/M) es un campo de la química que estudia la reactividad de complejos organometálicos con superficies metálicas [10]. Se ha demostrado que fragmentos organometálicos pueden ser anclados por uniones covalentes sobre una superficie metálica de partículas de Platino soportado sobre sílice, lo cual provee procedimientos técnicos para preparar sistemas catalíticos de manera controlada [11].

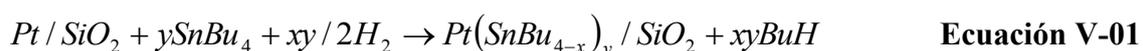
En este capítulo se ha propuesto estudiar la reacción de hidrogenólisis de glicerol en condiciones suaves de reacción (200°C y 16 bar de N₂ o H₂) con catalizadores bimetálicos de Pt/Sn soportados sobre SiO₂ preparados a partir de las técnicas QOSM/M.

V.3. Preparación y caracterización de los catalizadores bimetálicos Pt-Sn

El catalizador monometálico PtSi (1% en peso de Pt) se preparó por intercambio catiónico, cuyo método fue descrito en el **Capítulo II**, a partir de una solución de [Pt(NH₃)₄]⁺⁺ de manera de obtener 1% p/p de Pt.

En esta Tesis se prepararon catalizadores bimetálicos de PtSn siguiendo el protocolo que se detalla en el **Anexo I**. La preparación consistió en la reacción entre el catalizador PtSi reducido y SnBu₄, disuelto en n-heptano (90°C) o n-decano (90 y 120°C), en atmósfera de H₂ (**Ecuación V-01**). A 90°C se prepararon los catalizadores con 0,12 y 0,24 % p/p Sn, mientras que el catalizador con 0,42 % p/p de Sn requirió una temperatura de 120 °C.

Luego de 6 horas de reacción, el sólido obtenido se lavó con varias porciones de n-heptano y se secó en Ar a 90°C.



Luego de esta primera etapa de reacción, se realizó la activación de la fase organobimetálica soportada Pt(SnBu)_{4-x}/SiO₂ en H₂ a 500°C durante 2 h (**Ecuación V-**

02). La variación de la concentración de SnBu₄ y la de los gases desprendidos en la reacción (principalmente butano) fue analizada por CG/FID y TCD. El contenido de Pt y Sn en los catalizadores se determinó por Absorción Atómica (AA) y estuvo en concordancia con los valores calculados a partir del balance de materia.

En la **Tabla V-01** se muestra la denominación y composición de los sistemas bimetalicos. Debido a que todos los catalizadores tienen 1% Pt, se eliminó el 1 en la denominación. Por lo tanto, el catalizador “PtSi” corresponde al catalizador “1PtSi” mostrado en el **capítulo IV**.

Tabla V-01. Cantidad de Sn fijado a diferentes temperaturas y relación atómica Sn/Pt

Catalizador	Temperatura (°C)	Sn (% p/p)	Sn/Pt
PtSi	-	0	0
PtSn0.2	90	0,12	0,2
PtSn0.4	90	0,24	0,4
PtSn0.7	120	0,42	0,7

Estos catalizadores fueron caracterizados por adsorción atómica, reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de hidrogeno y CO, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En las **Figuras V-01 a, b, c y d**) se observan los histogramas de la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores, donde es posible notar en todas las muestras una distribución estrecha de tamaños de partículas entre 1,5 y 3,5 nm.

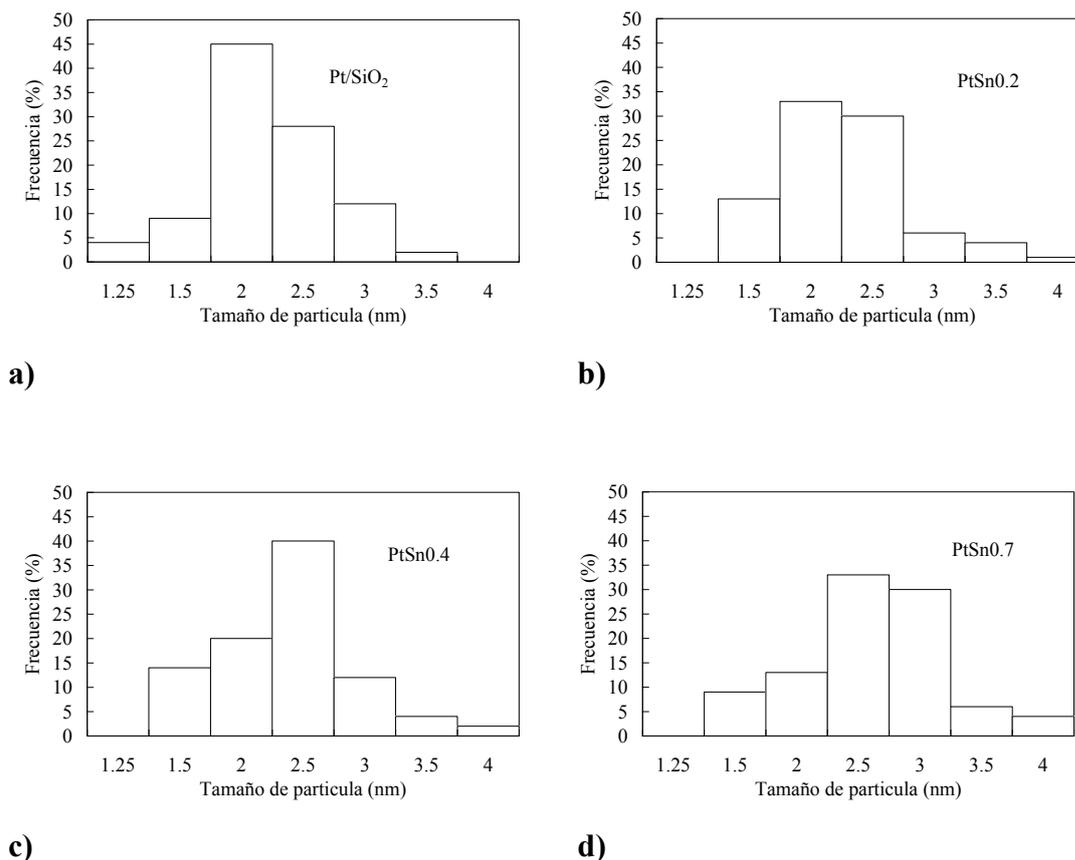


Figura V-01. Distribución de tamaños de partículas determinadas por TEM de los catalizadores: a) Pt/SiO₂, b) PtSn0.2, c) PtSn0.4 y d) PtSn0.7

En la **Tabla V-02** se puede observar que la adición de una pequeña cantidad de Sn (0,12 %p/p Sn, muestra PtSn0.2) produce una fuerte disminución en el valor de quimisorción de H₂ de 0,64 a 0,27. Para el catalizador con 0,42 % p/p Sn, muestra PtSn0.7, que corresponde a una relación Sn/Pt = 0,7, el valor de H/Pt disminuye a 0,20. La quimisorción de CO muestra la misma tendencia que la quimisorción de hidrógeno.

Tabla V-02. Caracterización de los catalizadores. Diámetro medio de partícula determinado por TEM y quimisorción de H₂ y CO (H/Pt y CO/Pt)

Catalizador	H/Pt	CO/Pt	dva (nm)
PtSi	0,60	0,56	2,4
PtSn0.2	0,27	0,29	2,7
PtSn0.4	0,26	0,27	2,7
PtSn0.7	0,20	0,25	2,9

Además, los resultados por TEM muestran claramente que la adición de Sn no produce cambios significativos en el tamaño medio de partícula, ya que todas las muestras presentan un tamaño medio comprendido en el rango de 2,4 a 2,9 nm.

Estos resultados podrían estar indicando que la fuerte disminución en la quimisorción de H₂ y CO no es consecuencia de la sinterización de Pt. Cortright y Dumesic [12] determinaron diferencias en los calores de adsorción del H₂ y CO para Pt y PtSn, lo que podría indicar que la disminución en la quimisorción se debe a efectos electrónicos y no solamente a efectos geométricos.

Los resultados de TPR mostraron dos picos de consumo de hidrógeno en la región de los 100–150 °C y 400–500 °C (**Figura V-02**). Con la adición de Sn (PtSn0.4 y PtSn0.7) existe un incremento en el consumo de hidrógeno, correspondiente al pico de baja temperatura (T<150 °C), indicando una fuerte interacción entre el Pt y el Sn. Los perfiles de TPR no muestran ningún pico en la zona correspondiente a la reducción de óxidos de Sn másico, los que ocurren a temperaturas mayores de 630 °C.

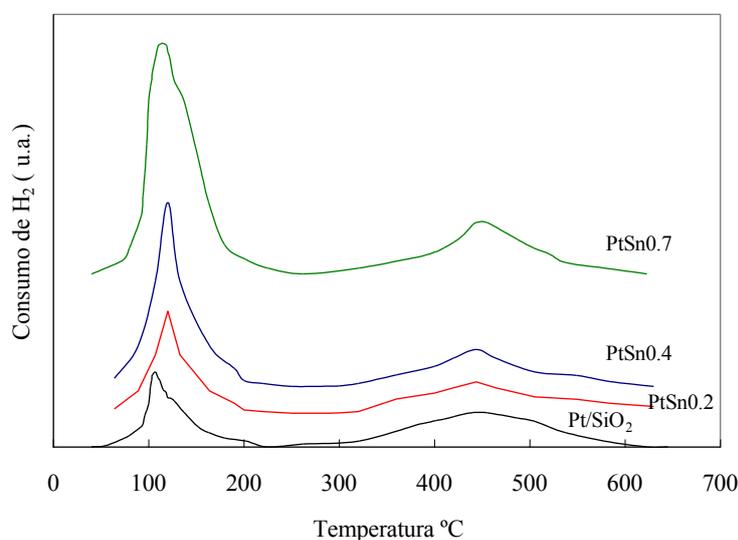


Figura V-02. Resultados de Reducción a temperatura programada (TPR)

En lo que respecta al análisis XPS, se muestran en la **Tabla V-03** los valores de las energías de enlace (BE) de los niveles Pt 4f_{7/2} y Sn 3d_{5/2}, referidos a las energías de enlace del C1s de 285 eV. Para todos los catalizadores estudiados (pre-tratados en H₂ a

500 °C) aparece en la región correspondiente a Pt 4f_{7/2} a 71,6 eV, un pico indicando la reducción completa del Pt.

Tabla V-03. Caracterización por XPS. Energías de enlace (eV) y fracción atómica de Sn(II, IV)/Sn total para los catalizadores estudiados

Catalizador	Sn/Pt	Energía de enlace (eV)			Sn(II, IV)/ (Sn(II,IV)+ Sn(0))
		Pt 4 _f 7/2	Sn (0) 3 _{d5/2}	Sn (II, IV) 3 _{d5/2}	
PtSi	0	71,6	---	---	---
PtSn0.2	0,2	71,1	484,4	486,5	0,30
PtSn0.4	0,4	71,1	484,4	486,5	0,33
PtSn0.7	0,7	70,6	484,6	487,1	0,36

En la región de XPS del Sn 3_{d5/2}, ambos estados de oxidación Sn(II, IV) y Sn(0) se encuentran a 486,5 y 484,4 eV, respectivamente. La deconvolución del espectro nos permite obtener la contribución de estas especies en cada muestra, como se indica en la misma tabla.

En los tres sistemas modificados con Sn, se observó un cambio en la BE del Pt hacia valores más bajos, con una disminución de 0,5–1 eV con respecto al PtSi. Este cambio puede ser interpretado como una transferencia electrónica del Sn al Pt. Esto corrobora la hipótesis de los efectos electrónicos inducidos por el Sn que fueron propuestos en la explicación de la disminución en la quimisorción de H₂ y CO.

El Sn iónico (Sn(II,IV)) probablemente se obtiene por la migración a la interfase metal-soporte, donde se presentaría como SnOx. El Sn(0) podría formar aleaciones PtSn superficiales. La fracción de Sn(0) decrece levemente de 70 a 64% a medida que la relación Sn/Pt se incrementa de 0,2 a 0,70.

V.4. Resultados catalíticos en la hidrogenólisis del glicerol

Para realizar los ensayos de hidrogenólisis de glicerol se seleccionaron condiciones de presión y temperatura que beneficien esta reacción frente al reformado. Se estudió la

reacción a temperaturas bajas, entre 200 y 225 °C y 4 bar de presión inicial de N₂ o de H₂ puro. A 200 °C la presión autogenerada en el reactor fue de 16 bar.

En la **Tabla V-04** se muestran los resultados de la hidrogenólisis del glicerol sobre los diferentes catalizadores estudiados. El catalizador de PtSi a 200°C presentó una actividad catalítica muy baja de aproximadamente 1 % de conversión de glicerol. A partir de 225 °C, el catalizador PtSi comienza a favorecer las reacciones indeseables de ruptura de enlaces C-C.

Tabla V-04. Resultados de la hidrogenólisis del glicerol. Condiciones de reacción: 200 °C, 4 bar de presión inicial, 2 horas de reacción, masa catalizador: 0,3 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol. Condiciones de reacción *: 225 °C, 4 bar de presión inicial, 2 horas de reacción, masa catalizador: 0,5 g, solución acuosa al 10% p/p de glicerol

Catalizador	PtSi		PtSn0.2		PtSn0.4		PtSn0.7	PtSn1.4	
	N ₂	N ₂ *	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	
X ^L (%)	1	3	0,6	54	16	49	6	35	0
Smetanol (%)	6	15	11	1	1	1	1	1	---
Setanol (%)	11	7	10	2	2	1	1	1	---
S1-propanol (%)	1	1	---	2	2	1	1	0	---
Sacetol (%)	32	16	23	25	3	27	5	32	---
Setilenglicol (%)	---	19	---	11	8	7	10	4	---
Spropilenglicol (%)	50	42	56	59	84	63	82	62	---
RPG (%)	0,4	4,8	0,3	32	13	31	12	22	---

Donde:

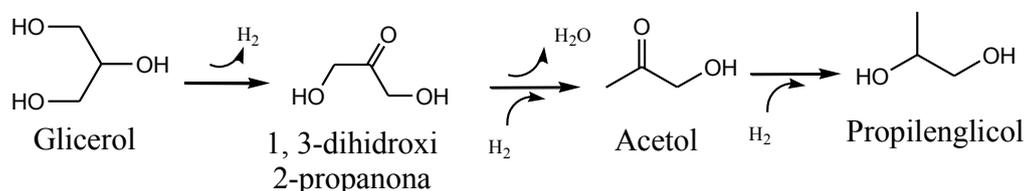
$$\text{RPG (\%)} = \frac{\text{Moles producidos de propilenglicol}}{\text{Moles iniciales de glicerol}} \times 100 \quad \text{Ecuación V-01}$$

Los catalizadores de PtSn muestran un marcado incremento en la actividad con respecto al catalizador PtSi. En todos los ensayos se determinaron como productos principales: propilenglicol, acetol, etilenglicol, metanol, etanol y 1-propanol.

Las reacciones que pueden estar presentes involucran deshidrogenaciones iniciales, rupturas de enlaces C-C y de enlaces C-O. El principal intermediario de reacción podría ser el acetol, que proviene de una primera etapa de deshidrogenación y posterior ruptura

C-O. El acetol en presencia de H₂ puede hidrogenarse para dar propilenglicol. Los alcoholes como metanol, etanol y etilenglicol se producirían debido a reacciones de deshidrogenación seguidas por rupturas C-C.

El esquema de la reacción principal se presenta a continuación:



Esquema V-01. Esquema de la reacción principal de la hidrogenólisis del glicerol

V.4.1. Ensayos bajo presión de N₂

Para los ensayos bajo presión inicial de N₂, el catalizador PtSn0.2 mostró un 54% de conversión de glicerol con un 59% de selectividad a propilenglicol (PG), conduciendo al mayor rendimiento a PG (32%) (**Tabla V-04**).

Cuando la relación Sn/Pt se incrementa a 0,4, la actividad fue similar, con una conversión de glicerol del 49% y una selectividad a PG del 63%.

Para una relación Sn/Pt igual a 0,7, la actividad disminuye con una conversión de glicerol de 35% y una caída del rendimiento a PG a 22%.

Cuando la relación de Sn/Pt varía de 0,2 a 0,7, la disminución en la actividad es similar a la reducción de sitios superficiales de Pt determinado por quimisorción de H₂.

En los sistemas bimetálicos es aceptado que un número de sitios adyacentes o ensamblajes de varios átomos se requiere para la reacción de hidrogenólisis [13]. Los catalizadores bimetálicos de PtSn podrían tener este tipo de sitios adyacentes entre el Pt y el Sn, sobre todo para las muestras con relaciones de Sn/Pt entre 0,2 y 0,7.

Como se observa por XPS, el Sn, además de encontrarse como Sn(0), presenta una importante contribución de estaño iónico (Sn II, IV), lo que podría favorecer la polarización de los enlaces C-OH. Los átomos de carbono polarizados positivamente son unidos a un átomo de Pt cuya densidad electrónica resulta incrementada por la adición de Sn. Por otro lado, el átomo de oxígeno del grupo C-OH es unido al estaño iónico Sn⁺ⁿ que actúa como un “sitio ácido de Lewis”. Esto produce un debilitamiento del enlace C-OH, permitiendo el anclaje y ruptura del enlace C-O para obtener acetol, que sería el precursor del PG. Además, el sistema bimetálico PtSn preserva la capacidad

de quimisorber y disociar el H₂ para convertir el acetol a PG. Este mecanismo podría explicar que incluso cuando la producción de hidrógeno es baja, puede ocurrir la reacción de hidrogenólisis.

Otros autores [2] sugieren que los sitios ácidos del soporte y los sitios de Pt están involucrados en la deshidratación de glicerol a acetol, y posteriormente la hidrogenación se produce gracias a la disponibilidad de H₂ obtenido del glicerol. Del mismo modo, Roy y col. [3] explican la menor actividad del Ru debido a su baja actividad para el reformado y por lo tanto, existe insuficiente cantidad de hidrógeno generado in situ para convertir el glicerol remanente a PG.

Finalmente, para PtSn con 1 % Sn (relación Sn/Pt = 1,4), el catalizador fue inactivo en la reacción de hidrogenólisis. Esto evidencia la necesidad de usar métodos de preparación controlados para los catalizadores bimetálicos, de manera de alcanzar bajas relaciones Sn/Pt con fuerte interacción entre Pt-Sn y la presencia de estaño iónico (Sn (II, IV)) de manera de promover los anclajes y rupturas de enlaces C-O frente a los de los enlaces C-C.

V.4.2. Ensayos bajo presión de H₂

La presencia de H₂ podría inhibir el primer paso de deshidrogenación del glicerol y esto podría explicar la menor actividad y la mayor selectividad a PG comparado con los resultados con presión inicial de N₂.

El catalizador PtSn0.2 presenta una selectividad a PG del 84%, pero la actividad cae a 16 % de conversión de glicerol (**Tabla V-04**).

Roy y col. [3] reportaron que para la obtención de PG resulta mejor la generación de H₂ in situ que la adición externa de H₂. Encontraron que a 41 bar de H₂ la selectividad a PG fue de 32% comparado con un 47% en el ensayo sin agregado de H₂.

V.5. Conclusiones parciales del capítulo

En este capítulo se demostró que la adición de Sn (entre 0,12 y 0,4 %) a partir de la Química Organometálica de Superficies sobre un catalizador de PtSi, afecta fuertemente la actividad y selectividad en la hidrogenólisis del glicerol para obtener propilenglicol.

El mayor rendimiento es obtenido con el catalizador PtSn0.2. Para mayores contenidos de Sn, el descenso en la actividad se relaciona con la reducción de sitios de Pt accesibles.

La presencia de Sn iónico actuando como un sitio ácido de Lewis y el Pt con mayor densidad electrónica, conducen a un sitio favorable para la adsorción del C-OH y subsiguiente ruptura C-O, que es el paso inicial en la producción de propilenglicol.

V.6. Referencias

- [1] D'Hondt E, Vyver SVd, Sels BF, Jacobs PA. *Chemical Communications* (2008) 6011-6012
- [2] Gandarias I, Arias PL, Requies J, Güemez MB, Fierro JLG. *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 248–256
- [3] Roy D, Subramaniam B, Chaudhari RV. *Catalysis Today* 156 (2010) 31–37
- [4] L Guo, J Zhou, J Mao, X Guo, S Zhang. *Applied Catalysis A: General* 367 (2009) 93–98
- [5] MA Dasari, P-P Kiatsimkul, WR Sutterlin, GJ Suppes. *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 225–231
- [6] V. Ponc. *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 31–45
- [7] Bernard Coq, Francois Figueras. *Chemistry Reviews* 178–180 (1998) 1753–1783
- [8] Daniel OM, DeLaRiva A, Kunkes EL, Datye AK, Dumesic JA, Davis RJ. *ChemCatChem* 2 (2010) 1107–1114
- [9] Maris EP, Ketchie WC, Murayama M, Davis RJ. *Journal of Catalysis* 251 (2007) 281–294
- [10] Chupin C, Candy JP, Basset JM. *Catalysis Today* 79 (2003) 15–19
- [11] Santori GF, Casella ML, Ferretti OA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 186 (2002) 223–239
- [12] Cortright RD, Dumesic JA. *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 101–115
- [13] Asedegbega-Nieto E, Bachiller-Baez B, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I. *Applied Catalysis A: General* 303(2006) 88–95

Capítulo VI

Hidrogenólisis de glicerol en fase líquida con un catalizador de PtNi/CZA

Capítulo VI: Hidrogenólisis de glicerol en fase líquida con un catalizador de PtNi/PtNi/CZA

VI.1. Resumen del capítulo

En el capítulo anterior se ha presentado el efecto de un promotor metálico como el Sn, que en una concentración muy baja del 0,12 % es capaz de mejorar las propiedades catalíticas del Pt en la hidrogenólisis del glicerol.

El sistema Pt/CZA presentó buena actividad a productos gaseosos como el hidrógeno y a productos líquidos como el propilenglicol. Con el objetivo de mejorar la selectividad a propilenglicol se utilizó otra estrategia en el diseño del catalizador que consistió en estudiar el efecto de una fase bimetálica PtNi. El catalizador bimetálico se preparó por técnicas convencionales de impregnación y se utilizaron catalizadores monometálicos de Pt y Ni como referencia.

Además, se realizó la caracterización estructural por Espectroscopia de Absorción de Rayos X Extendida de Estructura Fina (EXAFS), TEM, DRX y XPS de los catalizadores frescos y usados para correlacionar la estructura con la performance catalítica y estabilidad frente a diferentes ciclos de reacción.

VI.2. Introducción

Tal como se ha descrito en el capítulo anterior, un catalizador efectivo para obtener propilenglicol a partir de glicerol deber ser activo para las reacciones de ruptura C-O. En este sentido diferentes sistemas bimetálicos han sido estudiados. King y col. [1] estudiaron catalizadores de Pt-Re/C y reportaron que diferentes especies coexisten en la fase activa: una aleación Pt-Re y especies ReOx. La aleación Pt-Re conduce a un incremento en la velocidad de deshidrogenación y decarbonilación, mientras que las especies ReOx ácidas promueven la deshidratación conduciendo a productos líquidos (propilenglicol, ácidos y alcoholes) y alcanos. Zhang y col. [2] encontraron que en catalizadores de Pt-Re/C las condiciones hidrotérmicas de la reacción causan la oxidación de las especies Pt-Re lo que genera acidez superficial y favorece las

reacciones de ruptura C-O sobre las C-C, produciendo mayor selectividad a productos líquidos y alcanos y menor selectividad a hidrógeno.

Iriondo y col. [3] estudiaron sistemas bimetálicos PtNi soportados sobre γ -Al₂O₃ y La₂O₃- γ -Al₂O₃ en el APR de glicerol. La presencia de La₂O₃ mejora el comportamiento catalítico hacia productos gaseosos livianos. La mayor actividad del catalizador PtNi puede estar asociado a la formación de una aleación Pt-Ni y al fenómeno de “spill-over”. Doukkali y col. [4] estudiaron el APR de glicerol con catalizadores de Pt y Ni- γ -Al₂O₃. Estos catalizadores preparados por el método sol-gel son intrínsecamente más activos que los preparados por impregnación. La mayor actividad puede ser explicada debido a las mejores propiedades obtenidas por el método sol-gel, respecto al área superficial, tamaño de partícula de Pt y Ni y un efecto sinérgico entre ambos metales.

VI.3. Preparación de catalizadores

Se utilizó el Pt/CZA (1 % p/p), preparado por impregnación con H₂PtCl₆, como catalizador base.

Se preparó un catalizador de Ni/CZA (5 % p/p) por impregnación con una solución acuosa de Ni(NO₃)₃.6H₂O (Aldrich), tal como se detalla en la sección experimental.

El catalizador bimetálico PtNi/CZA fue preparado por impregnación del catalizador Ni/CZA con una solución de H₂PtCl₆ de tal manera de obtener 1 % p/p de Pt en el catalizador. Los catalizadores Pt/CZA y PtNi/CZA fueron reducidos a 500°C durante 1 hora en flujo de H₂ puro (30 mL/min). El catalizador Ni/CZA fue reducido a 750 °C durante 2 horas en flujo de H₂ puro (30 mL/min).

VI.4. Resultados de Caracterización de Catalizadores

Se realizaron análisis por DRX de todos los catalizadores reducidos que se muestran en la **Figura VI-01**.

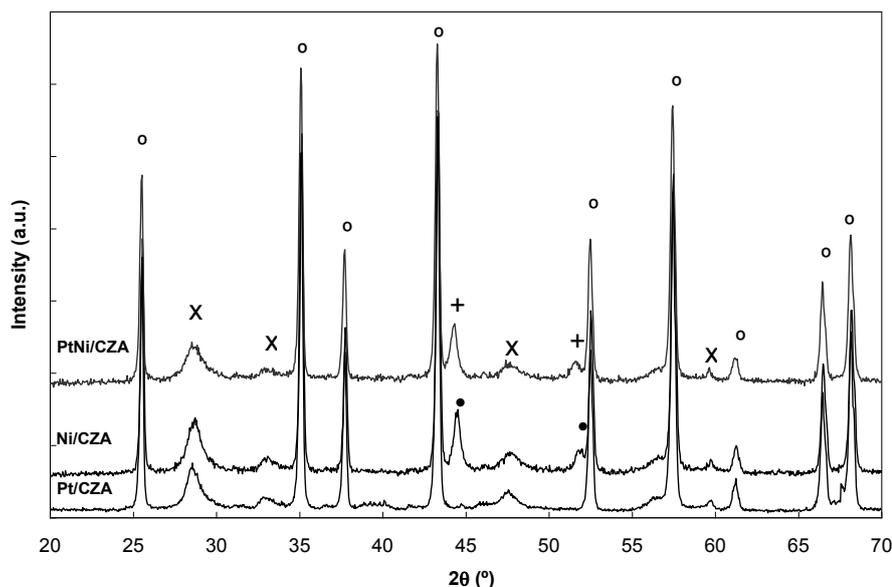


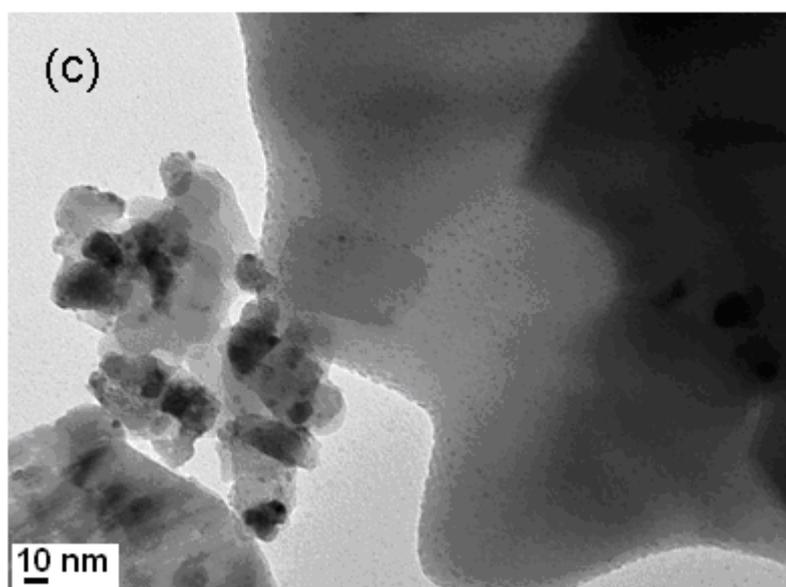
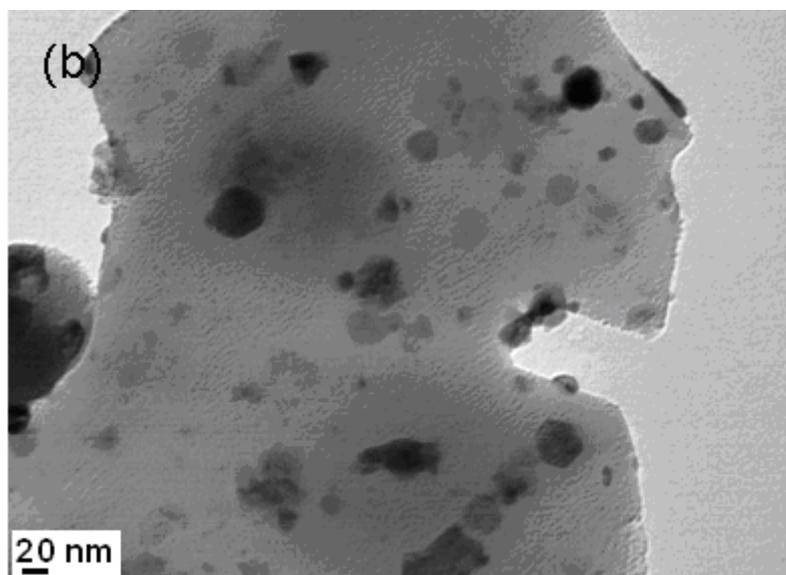
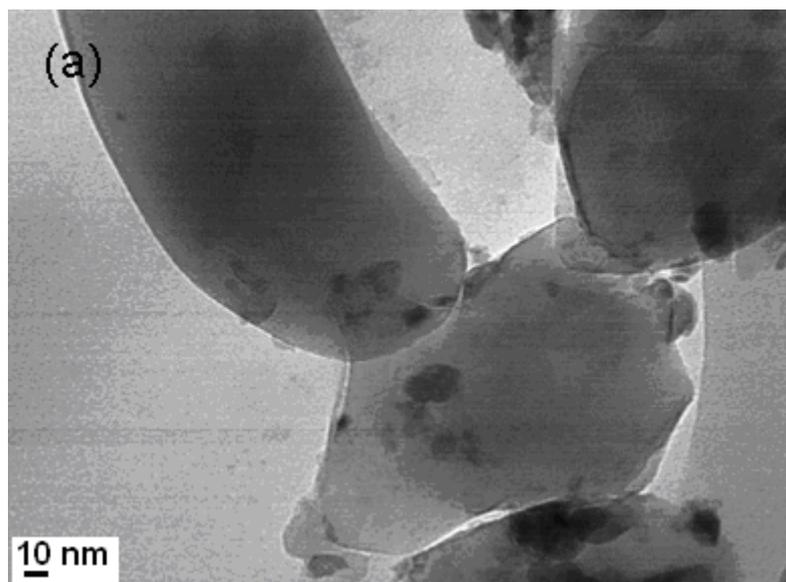
Figura VI-01. Resultados de análisis por DRX de los catalizadores reducidos Ni/CZA, Pt/CZA y PtNi/CZA: (o) α -Al₂O₃, (x) Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, (•) Ni, (+) PtNi

Todos los difractogramas DRX presentan un pico principal a $2\theta=28,68^\circ$ que corresponde a la fase cúbica de la solución sólida de composición Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ [5]. Para el catalizador Ni/CZA, el pico principal del Ni metálico se observa a $2\theta=44,5^\circ$ y $51,7^\circ$, con un parámetro de red $a=3,5253 \text{ \AA}$. El tamaño medio de cristal estimado utilizando la relación de Scherrer es 17,7 nm.

Para el catalizador monometálico Pt/CZA la señal de difracción fue muy similar a la del soporte (**Figura IV-04 del Capítulo IV**), no pudiendo observarse picos correspondientes al Pt. Este resultado sugiere que las partículas de Pt metálico son muy pequeñas para ser detectadas por esta técnica [6].

Para el catalizador PtNi/CZA se observa que el parámetro de red obtenido para Ni fue $a=3,5361 \text{ \AA}$, lo que muestra un pequeño desplazamiento con respecto a la del catalizador Ni/ZCA ($a= 3,5253 \text{ \AA}$). Esta pequeña variación se puede deber a la formación de una aleación o una solución sólida de átomos de Pt en la estructura de Ni. Por esta razón, se utilizó una técnica más específica, como el EXAFS, de manera de determinar la presencia de una aleación entre el Ni y el Pt en el catalizador bimetalico.

Los ensayos de caracterización por TEM permitieron obtener la distribución de tamaños de partícula, y el diámetro medio d_{va} de partículas. En la **Figura VI-02** y en el **Anexo III** se muestran las imágenes TEM del soporte y de los catalizadores reducidos.



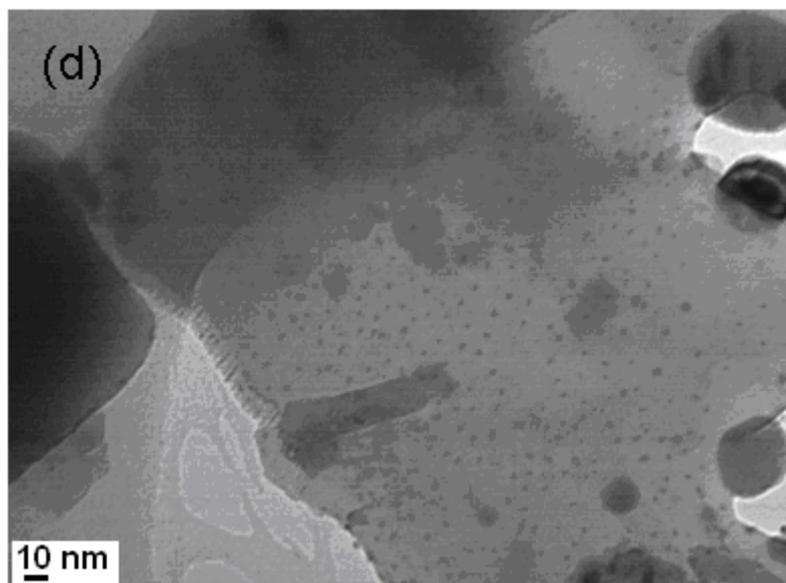


Figura VI-02. Micrografías TEM: (a) CZA, (b) Ni/CZA, (c) Pt/CZA, y (d) PtNi/CZA

Los resultados de TEM del soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con Ce y Zr (CZA) muestran la presencia de partículas del compuesto de $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ de 8 a 20 nm (**Figura VI-02(a)**). Si bien en la muestra Ni/CZA no es posible distinguir claramente entre las partículas de Ni y las partículas del compuesto $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (**Figura VI-02(b)**), se observa un mayor número de partículas en el rango de 16 a 28 nm. Esto está de acuerdo con la estimación del tamaño de cristalitas de Ni de 17,7 nm realizada a partir de los resultados de DRX.

En los catalizadores Pt/CZA y PtNi/CZA (**Figura VI-02(c)-(d)**) se detecta un gran número de partículas pequeñas con tamaños de entre 1 y 2 nm.

Los catalizadores fueron caracterizados por EXAFS. En la **Figura VI-03** se muestra la transformada de Fourier (pesada en k^3) (FT) de la señal EXAFS de los catalizadores Ni/CZA, Pt/CZA, y PtNi/CZA en el borde K del Ni y L_3 del Pt comparados al correspondiente a una lámina metálica (“foil”). De los resultados obtenidos en el borde K del Ni, se puede observar que las tres FT del espectro EXAFS (A, B, y C) son similares entre sí. Se puede observar la misma similitud cuando se compara Pt/CZA (E) con la lámina de Pt (D). Esto indica que ambos átomos se encuentran en estado metálico formando partículas pequeñas. En contraste, el catalizador PtNi/CZA (F) muestra una diferente FT en el borde L_3 del Pt con dos picos a 2,2 y 2,6 Å aproximadamente (sin corrección de fase) indicando que los átomos de Pt están inmersos en una estructura más compleja que en el catalizador monometálico.

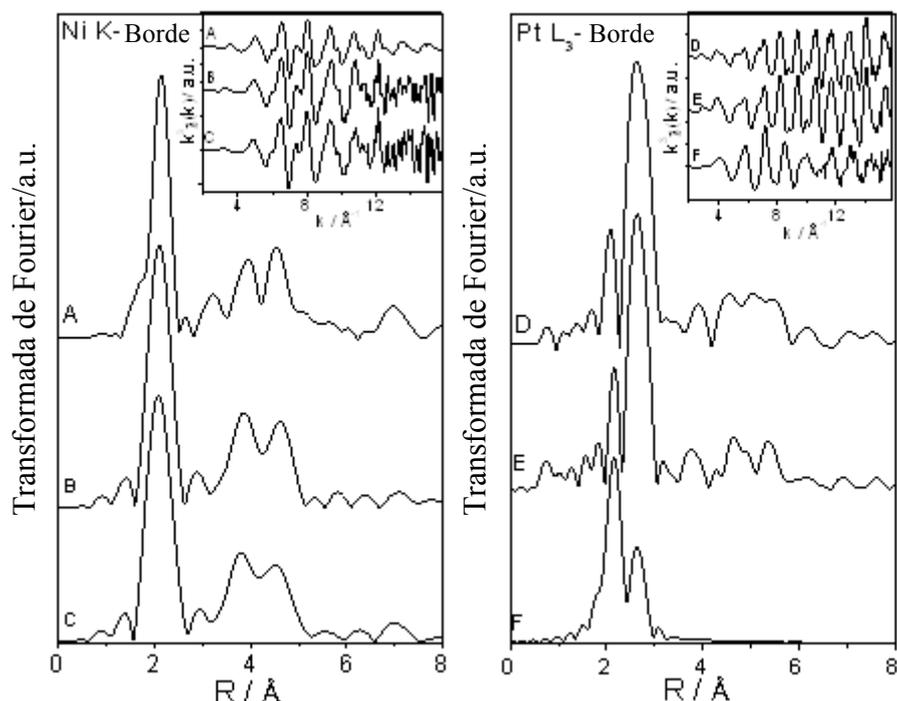


Figura VI-03. Transformada de Fourier (pesada en k^3) de la señal EXAFS de los catalizadores: Ni/CZA(B), Pt/CZA(E) y PtNi/CZA (C y F) junto con las láminas metálicas correspondientes (A y D). Borde K-Ni (izq.) y L3-Pt (der)

Para poder analizar cuantitativamente estos datos, los picos principales fueron aislados y ajustados utilizando los procedimientos estándares. Los estándares teóricos fueron generados con el programa FEFF [7]. En el ajuste, las distancias de enlaces, número de coordinación (NC), el factor de Debye–Waller y el parámetro $E0$ para cada par atómico podían variar de forma independiente. El valor del factor de atenuación $S_0^2 = 0,79$ para Ni y $S_0^2 = 0,93$ para Pt se obtuvo a partir de una lámina de Ni y una lámina de Pt, respectivamente, y se mantuvo fija para todas las muestras.

Los ajustes y los parámetros estructurales obtenidos se muestran en la **Figura VI-04** y la **Tabla VI-01**. Los espectros EXAFS en el borde K del Ni de Ni/CZA y PtNi/CZA fueron ajustados utilizando una sola esfera de coordinación Ni-Ni. En ambos catalizadores se observa un descenso en el número de coordinación promedio Ni-Ni ($N_{Ni-Ni} \sim 7 \pm 1$) respecto del Ni másico ($N_{Ni-Ni} \sim 12$). Con un número de coordinación 7 es de esperar partículas metálicas de 1 a 2 nm, sin embargo los resultados de TEM y DRX mostraban la presencia de partículas del orden de 17 nm. Esto podría ser indicativo que

la forma de la partícula de Ni no es esférica sino que adoptaría una estructura plana deformada.

Tabla VI-01. Resultados obtenidos a partir de los ajustes EXAFS para los diferentes catalizadores reducidos. NC: Número de coordinación promedio, R: distancia intraatómica, σ^2 : Factor de Debye-Waller

Muestra	Par	NC	R / Å	ΔE / eV	σ^2 / Å ²	r-factor
Ni/CZA	Ni-Ni	7,1 ± 1	2,47 ± 0.01	-3,0 ± 0,7	0,004 ± 0,001	0,003
Pt/CZA	Pt-Pt	7,2 ± 0.4	2,76 ± 0.01	1,0 ± 0,3	0,0053 ± 0,0002	0,003
PtNi/CZA	Ni-Ni	7,0 ± 1	2,48 ± 0.01	-4 ± 2	0,004 ± 0,001	0,005
	Pt-Ni	3,4 ± 0.6	2,55 ± 0.01	2 ± 1	0,006 ± 0,001	0,005
	Pt-Pt	3,8 ± 0.9	2,71 ± 0.01	3 ± 1	0,004 ± 0,001	0,005

El catalizador Pt/CZA fue ajustado con una sola esfera de coordinación Pt–Pt. La existencia de átomos de Pt solamente en la vecindad del absorbedor es indicativo de que el Pt se encuentra en la forma metálica. No obstante, el número de coordinación promedio de la esfera de Pt–Pt es de $7,2 \pm 0,4$, menor al valor de 12, que es el número de coordinación para el Pt másico. En este caso, y considerando los resultados TEM, es posible asumir que el bajo valor del número de coordinación se debe al tamaño de las partículas de Pt. Esta disminución respecto al másico indica la formación de partículas metálicas muy pequeñas y bien dispersas sobre el soporte. Asumiendo partículas esféricas, la estimación del tamaño medio de partícula puede realizarse mediante una correlación con el número de coordinación promedio N_{Pt-Pt} , lo que resulta en un tamaño de 2 nm en concordancia con los resultados encontrados por TEM [8].

El espectro FT de la señal de EXAFS en el borde L3 del Pt correspondiente a la muestra de catalizador PtNi/CZA fue ajustado en la región entre los 1,5 y 3 Å usando dos esferas de coordinación alrededor del Pt (una formada por átomos de Ni y otra formada por átomos de Pt).

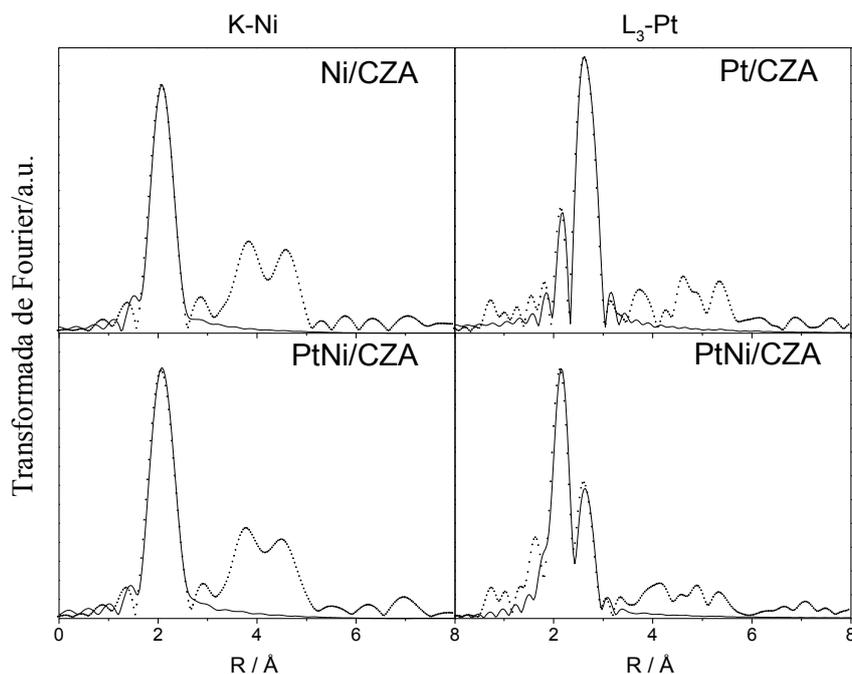


Figura VI-04. Transformada de Fourier (puntos) y ajuste EXAFS (líneas) para los catalizadores monometálicos y bimetálicos

Los resultados de los ajustes se muestran en la **Tabla VI-01** y la **Figura VI-04**. Ambas esferas de coordinación poseen número de coordinación similar ($N_{\text{Pt-Ni}} 3,4 \pm 0,6$ y $N_{\text{Pt-Pt}} 3,8 \pm 0,9$) totalizando el mismo número de primeros vecinos que en Pt/CZA ($N_{\text{Pt-Pt}} 7,2 \pm 0,4$). Esto demuestra que el Pt también se encuentra bien disperso en el catalizador bimetálico. La presencia de la esfera de coordinación Pt–Ni es una indicación de la interacción entre los dos metales debida a la formación de una aleación Ni–Pt en la muestra. Como el método de preparación del catalizador PtNi/CZA se realiza adicionando Pt sobre el catalizador Ni/CZA, se espera que la aleación Pt–Ni se forme en la superficie de las partículas de Ni. Además, como la cantidad de níquel es mayor a la cantidad de Pt (la relación atómica Ni/Pt=16,5), no todo el Ni puede formar aleación, y por lo tanto la mayor parte de los átomos de Ni estarán formando partículas planas monometálicas de Ni.

Por EXAFS es difícil extraer información estructural directa a partir de los números de coordinación, sin conocer la proporción exacta de cada fase diferente presente en la muestra. Sin embargo, es posible extraer alguna conclusión comparando la relación de los diferentes números de coordinación y las distancias de enlace con las del material

másico [9]. Para este propósito, se comparan los resultados con diferentes aleaciones Ni–Pt de manera de estimar la aleación formada en el catalizador PtNi/CZA.

Considerando la relación atómica de Ni/Pt en el catalizador, se puede esperar una aleación rica en Ni. Sin embargo, también son posibles aleaciones mixtas o desordenadas, por lo que el análisis no se restringe solo a aleaciones ricas en Ni. En particular, se eligieron las aleaciones Pt₃Ni, PtNi, y PtNi₃ para el análisis de EXAFS [10, 11]. En la aleación Pt₃Ni, la distancia atómica Pt–Ni es de 2,713 Å, la cual es mayor que aquella obtenida para nuestros catalizadores (2,55 Å), presentando una diferencia de 0,163 Å. Aunque es de esperar una contracción de las distancias de enlace debido a la pequeña dimensión de las partículas, se ha demostrado que esta contracción puede ser de hasta 0,1 Å para clusters de Pt subnanométricos a temperatura ambiente [12–15]. Sin embargo, la diferencia de 0,163 Å nos permite descartar la presencia de aleación Pt₃Ni.

Las distancias del enlace Pt–Ni en las otras dos aleaciones (PtNi y PtNi₃) son menores (2,662 y 2,578 Å, respectivamente) y mayores que los valores obtenidos experimentalmente, pero dentro del rango de contracción esperado. Sin embargo, el valor de la distancia del enlace Pt–Ni (2,55 Å) es muy similar al valor de 2,578 Å, indicando que la aleación con estructura: PtNi₃ es la más probable en el catalizador PtNi/CZA.

En el catalizador PtNi/CZA, el número de coordinación de $N_{\text{Pt-Pt}}$ ($3,8 \pm 0,9$) puede estar indicando que hay una proporción no aleada de Pt. De estos resultados se concluye que los átomos de Pt se encuentran presentes en dos fases diferentes: en una aleación PtNi₃ en la superficie de las partículas de Ni y en forma no aleada y metálica. Los números de coordinación obtenidos podrían ser un promedio de los $N_{\text{Pt-Ni}}$ y $N_{\text{Pt-Pt}}$ de ambas fases, ponderado por la proporción de cada fase en la muestra [16]. Como la media de los números de coordinación $N_{\text{Pt-Pt}}$ ($3,8 \pm 0,9$) y $N_{\text{Pt-Ni}}$ ($3,4 \pm 0,6$) son similares y asumiendo que el tamaño de partícula es similar para el Pt aleado y no aleado, podemos concluir que la proporción de cada fase es de aproximadamente 50%.

VI.5. Resultados catalíticos

En la **Tabla VI-02** se muestran los resultados de actividad en diferentes condiciones de reacción. En condiciones favorables al reformado del glicerol, 250°C y 12 bar de N₂

inicial, se observa la mayor producción de gases. Los productos gaseosos principales fueron H₂ y CO₂ (Figura VI-05).

Tabla VI-02. Resultados de actividad catalítica. Condiciones de reacción: solución acuosa al 10 % p/p de glicerol, 500 mg masa de catalizador, 2 h de tiempo de reacción

Catalizador	Ni/CZA	Pt/CZA	PtNi/CZA	Ni/CZA	Pt/CZA	PtNi/CZA	Ni/CZA	Pt/CZA	PtNi/CZA
T (°C)	250	250	250	200	200	200	220	220	220
PN ₂ (atm)	12	12	12	12	12	12	---	---	---
PH ₂ (atm)	---	---	---	---	---	---	20	20	20
X ^T (%)	17	60	100	<5	9	15	13	6	32
X ^L (%)	13	31	61	<5	5	12	12	5,5	28
SCO ₂ (%)	28,4	45	35,2	n.d.	41,5	19	1,1	0,1	8
SCH ₄ (%)	5	2,6	9,4	n.d.	3,4	1	7	8	5,7
Smetanol (%)	2,2	1,6	2,2	n.d.	1,5	0,0	0,3	0,5	0,4
Setanol (%)	5,7	8,6	30,2	n.d.	4,9	4,4	2,9	2,9	1,9
Setilenglicol (%)	7	6,3	1,6	n.d.	7,2	6,8	10,5	9,5	17
Sacetona (%)	1,2	1	0,1	n.d.	0,3	0,0	1,2	0,0	1,5
Spropanol (%)	0,6	4,5	8,2	n.d.	0,6	0,0	0,0	0,4	0,7
Sacetol (%)	21,8	2,6	0,2	n.d.	6	7,2	1,9	2,9	0,2
Spropilenglicol (%)	26,6	25,1	9,7	n.d.	33,4	61,4	73,1	73	63,6
RPG (%)	4,5	15	9,7	n.d.	3	9,2	9,5	4,4	20,3

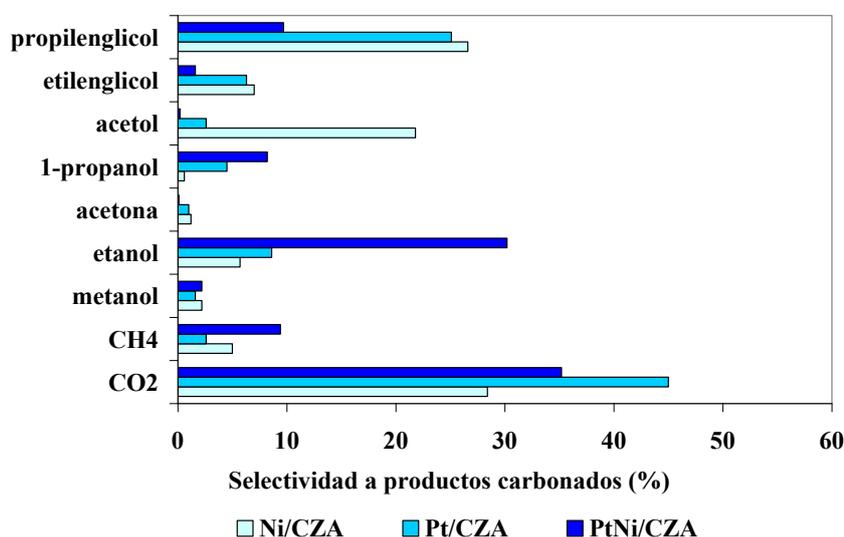


Figura VI-05. Resultados de actividad catalítica a 250 °C y 12 bar de N₂ inicial

En condiciones favorables a la hidrogenólisis del glicerol, 200°C y 12 bar de N₂, se reducen las reacciones de ruptura C-C y los productos principales se encuentran en la fase líquida (Figura VI-06).

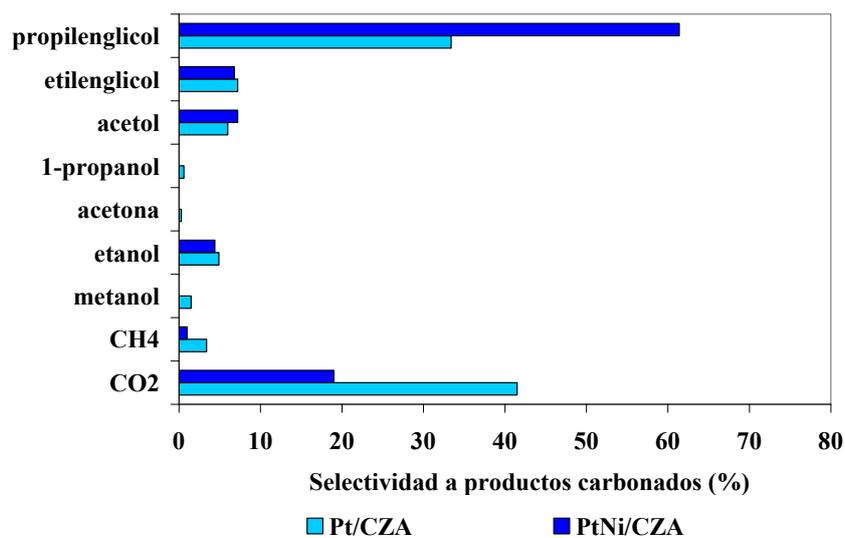


Figura VI-06. Resultados de actividad catalítica a 200 °C y 12 bar de N₂ inicial

El catalizador Ni/CZA tiene muy baja conversión de glicerol en ambas condiciones ($X^T = 17\%$ y $< 5\%$, a 250 y 200°C respectivamente) en comparación con Pt/CZA y PtNi/CZA.

El catalizador Pt/CZA presenta la mayor selectividad a la reacción de reformado a 200 y 250 °C. Este resultado era esperable dado que se ha demostrado que el pequeño tamaño de partícula y la alta dispersión metálica del Pt favorecen las reacciones de ruptura de enlaces C-C para producir gases, como se ha visto en el **Capítulo IV**.

El catalizador bimetálico PtNi/CZA presenta la mayor conversión de glicerol a productos líquidos, pero además a 200 °C se observa alta Spropilenglicol (61,4 %). Para minimizar las reacciones de ruptura C-C y promover la hidrogenólisis, se realizaron ensayos de reacción a 220 °C y 20 atm de H₂ (**Tabla VI-02** y **Figura VI-07**).

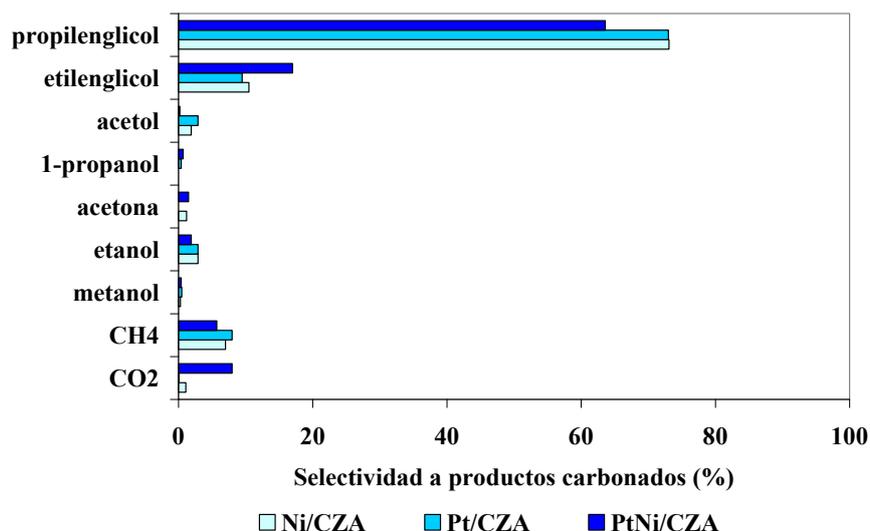


Figura VI-07. Resultados de actividad catalítica a 220 °C y 20 bar de H₂ inicial

Los resultados de PtNi/CZA confirman que este catalizador promueve la formación de glicoles por hidrogenólisis de glicerol, con 32% de conversión y 80,6% de selectividad a glicoles (Spropilenglicol+Setilenglicol). Esto indicaría que las reacciones de ruptura de enlaces C-O son favorecidas, lo que puede relacionarse con la formación de la nueva fase activa, como la aleación PtNi₃ encontrada por EXAFS en el catalizador bimetalico. Estos resultados fueron comparados con los reportados por Iriondo y col. [6] y Doukkali y col. [4]. Los primeros autores [6] estudiaron el APR del glicerol en un reactor de flujo continuo a 240 °C y 40 bar de presión; y encontraron una conversión del glicerol de 44% y una selectividad a propilenglicol de 45% para catalizadores PtNi/ γ -Al₂O₃. Estos resultados fueron mejores que los obtenidos con Pt/ γ -Al₂O₃ y lo atribuyeron a un efecto sinérgico entre Pt y Ni. Doukkali y col. [4] reportan que el catalizador de Pt promueve la producción a productos gaseosos con una mayor selectividad a H₂; el catalizador de Ni es más selectivo a la formación de alcanos, y el catalizador PtNi presenta un comportamiento intermedio: moderada selectividad a H₂ y a alcanos gracias al efecto cooperativo entre los dos metales.

VI.6. Análisis de la estabilidad

Debido a las severas condiciones hidrotérmicas presentes en esta reacción, es necesario evaluar la estabilidad del catalizador. Para esto, el catalizador PtNi/CZA fue utilizado en

3 ciclos consecutivos de reacción. Cada ciclo incluye la reducción del catalizador durante 2 horas en flujo de H₂, la reacción durante 2 horas a 250 °C, la regeneración en flujo de aire a 500 °C durante 2 horas, y la reducción posterior en flujo de H₂ a 500 °C durante 2 horas. Se eligió la temperatura de reacción de 250 °C debido a que es la condición más severa para el sinterizado de la partícula metálica.

En la **Tabla VI-03** se observan los cambios en la conversión y selectividad a través de los tres ciclos de reacción estudiados. El catalizador PtNi/CZA presenta muy pocos cambios en la conversión y selectividad (< 15%) luego del tercer ciclo, lo que indica una muy buena estabilidad de este catalizador.

Tabla VI-03. Estabilidad del catalizador PtNi/CZA. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar de N₂ inicial, 2 h de tiempo de reacción, 0,5 g de masa de catalizador, solución acuosa al 10 % p/p de glicerol

PtNi/CZA	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo
X ^G (%)	39	37	34
X ^L (%)	61	63	53
X ^T (%)	100	100	87
SCO+SCO ₂ +SCH ₄ +Setano	44	45	44,5
Productos líquidos			
SC ₁	2	1,5	1,6
SC ₂	32,1	16,8	14,8
SC ₃	21,9	36,7	39,1

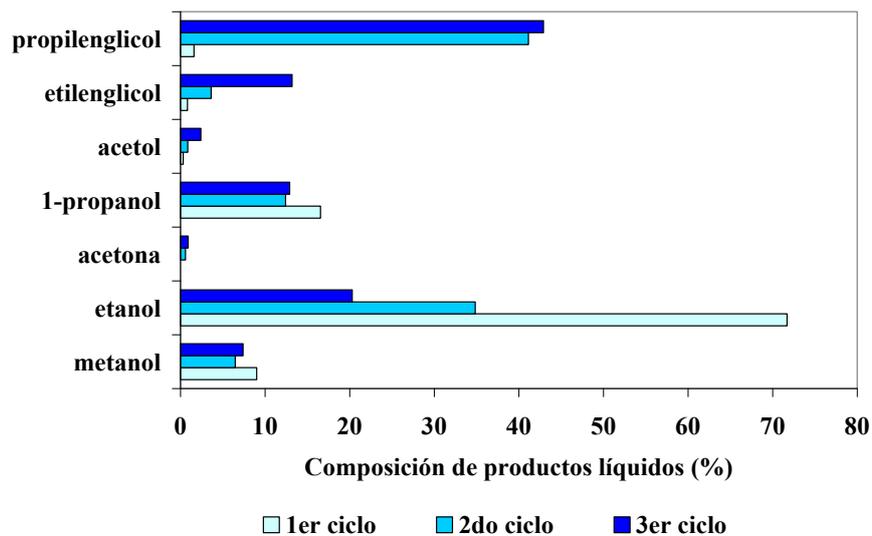


Figura VI-08. Composición molar de productos líquidos en cada ciclo. Condiciones de reacción: 250 °C, 12 bar de N₂ inicial, 2 h de tiempo de reacción, 0,5 g de masa de catalizador, solución acuosa al 10 % p/p de glicerol

La **Figura VI-09** muestra la transformada de Fourier (pesada en k3) de la señal de EXAFS del catalizador bimetálico PtNi/CZA en el borde K del Ni y el borde L3 del Pt luego de 1 hora, 2 horas y 3 ciclos de reacción. Los ajustes y los parámetros estructurales obtenidos se muestran en la **Figura VI-10** y en la **Tabla VI-04**.

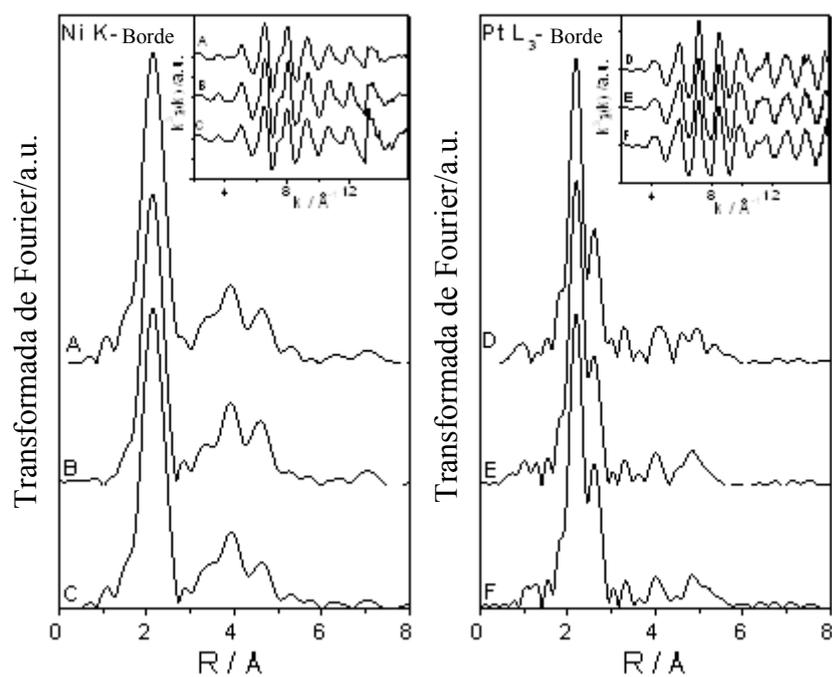


Figura VI-09. Transformada de Fourier (pesada en k^3) de la señal EXAFS para el catalizador bimetálico PtNi/CZA luego de 1 hora de uso (A and D), 2 horas de uso (B and E) y tres ciclos (C and F). Borde K-Ni (izq.) y L3-Pt (der)

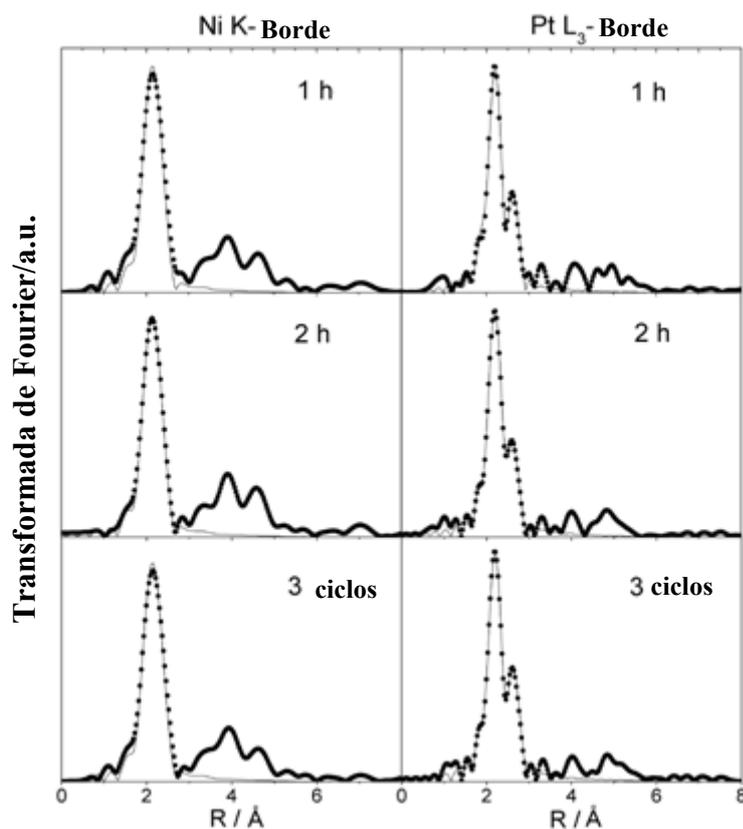


Figura VI-10. Transformada de Fourier (puntos) y ajuste EXAFS (líneas) para el catalizador PtNi/CZA usado luego de 1 hora, 2 horas de reacción y luego de tres ciclos

Al analizar los resultados de EXAFS de las muestras usadas se observan pequeños cambios en el número de coordinación promedio cuando se comparan con los obtenidos para el catalizador fresco PtNi/CZA.

Los resultados del borde K del Ni muestran un incremento en el número de coordinación de Ni–Ni. Para el borde L3 del Pt, el número de coordinación total para el Pt ($N_{\text{Pt-Ni}} + N_{\text{Pt-Pt}}$) es mayor que el encontrado para el catalizador fresco. En particular, se observa un incremento en el valor observado de $N_{\text{Pt-Ni}}$ y una disminución del valor de $N_{\text{Pt-Pt}}$. Estos resultados muestran que existe un crecimiento de la fase aleada a expensas de la fase de Pt metálico segregado.

Tabla VI-04. Resultados obtenidos a partir de los ajustes EXAFS para los catalizadores bimetalicos PtNi/ZCA fresco y usados. NC: Número de coordinación promedio, R: distancia interatómica, σ^2 : Factor de Debye-Waller

Muestra	Par	NC	R / Å	ΔE / eV	σ^2 / Å ²	r-factor
PtNi/CZA fresco	Ni-Ni	7,0 ± 1	2,48 ± 0,01	-4 ± 2	0,004 ± 0,001	0,005
	Pt-Ni	3,4 ± 0.6	2,55 ± 0,01	2 ± 1	0,006 ± 0,001	0,005
	Pt-Pt	3,8 ± 0.9	2,71 ± 0,01	3 ± 1	0,004 ± 0,001	0,005
PtNi/CZA usado 1 hora	Ni-Ni	8,6 ± 1.6	2,51 ± 0,01	-4 ± 1	0,008 ± 0,001	0,002
	Pt-Ni	6,5 ± 0.8	2,56 ± 0,01	2 ± 1	0,0069 ± 0,0008	0,002
	Pt-Pt	2,7 ± 0.9	2,71 ± 0,01	3 ± 2	0,004 ± 0,001	0,002
PtNi/CZA usado 2 horas	Ni-Ni	9,4 ± 0.9	2,50 ± 0,01	-4 ± 1	0,0076 ± 0,0008	0,001
	Pt-Ni	6,5 ± 0.5	2,56 ± 0,01	3 ± 1	0,0064 ± 0,0004	0,002
	Pt-Pt	2,1 ± 0.5	2,70 ± 0,01	3 ± 2	0,004 ± 0,001	0,002
PtNi/CZA usado 3 ciclos	Ni-Ni	8,5 ± 1	2,51 ± 0,01	-4 ± 1	0,008 ± 0,001	0,002
	Pt-Ni	6,4 ± 0.5	2,57 ± 0,01	3 ± 1	0,0070 ± 0,0005	0,002
	Pt-Pt	2,8 ± 0.6	2,71 ± 0,01	3 ± 1	0,0046 ± 0,0006	0,002

A pesar de las variaciones observadas en el número de coordinación de las muestras usadas, las distancias de enlaces Pt–Pt y Pt–Ni permanecen inalteradas en comparación con los catalizadores frescos. De esta manera, cuando comparamos el catalizador fresco con los catalizadores usados (1 hora, 2 horas y 3 ciclos de reacción) se puede concluir que el medio de reacción favorece la formación de la aleación PtNi₃.

Para las muestras usadas, el número de coordinación promedio N_{Pt-Pt} es de $2,7 \pm 0,9$ y N_{Pt-Ni} de $6,5 \pm 0,8$, y asumiendo que el tamaño de partícula es similar para el Pt no aleado y el Pt aleado, entonces se puede concluir que el 70% de los átomos de Pt, aproximadamente, estaría formando aleación, mientras que el otro 30 % podría estar formando nanopartículas no aleadas.

En la **Tabla VI-05** se muestran los resultados obtenidos por XPS para el catalizador PtNi/CZA fresco y usado luego de 1 h. En esta tabla se muestran las energías de enlace (BE) de los orbitales Pt 4f_{7/2}, Ni 2p_{3/2}, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2}, y Al 2p. Los espectros XPS se muestran en el **Anexo III**.

Tabla VI-05. Caracterización por XPS. Energías de enlace (eV) y relaciones atómicas superficiales para los catalizadores PtNi/CZA fresco y usado

Catalizador	PtNi/CZA	
	PtNi/CZA fresco	usado luego de 1 hora de reacción*
Pt 4f _{7/2} (eV)	70,9	70,9
Ni 2p _{3/2} (eV)	851,8 (Ni ⁰ , 73%)	851,8 (Ni ⁰ , 75%)
	855,3 (Ni ⁺² , 27%)	855,2 (Ni ⁺² , 25%)
Ce 3d _{5/2} (eV)	881,2 (v ⁰)	881,1 (v ⁰)
	885,0 (v')	885,3 (v')
	916,2 (u''', 2%)	916,6 (u''', 3%)
Zr 3d _{5/2} (eV)	181,7	181,6
Al 2p (eV)	73,9	73,9
Ni/Pt (bulk)	0,436 (16,6)	0,8890
Ni/(Al+Ce+Zr) (bulk)	0,0089 (0,0450)	0,0095
Pt/(Al+Ce+Zr) (bulk)	0,0204 (0,0027)	0,0107

* luego de la reacción fue secado, calcinado y reducido en flujo de H₂/Ar in situ

Como ya se indicó para este soporte en el **Capítulo IV**, la aparición de una fuerte interacción entre el cerio y la zirconio se evidencia en la disminución del valor de BE del Zr 3d_{5/2} (181,6–181,8 eV) con respecto al valor para ZrO₂ de 182,5 eV que se reporta en bibliografía [17]. La región de Ce 3d muestra la presencia de los estados de oxidación Ce⁴⁺ y Ce³⁺. Debido a que el pico u''' indica exclusivamente Ce⁴⁺, puede usarse como medida cuantitativa de la cantidad de Ce⁴⁺, y la diferencia cuantifica el Ce³⁺. Como ha sido indicado en bibliografía, si todo el Ce se encuentra como Ce⁴⁺, el área integrada del pico u''' con respecto al área total del Ce 3d constituye alrededor del 14% de la intensidad total [18].

Para el catalizador PtNi/CZA en la región correspondiente al Pt 4f_{7/2} a 70,9 eV, aparece un pico indicando la completa reducción del platino. El espectro de Ni 2p_{3/2} consiste en Ni⁰ y Ni²⁺, dado que el proceso de reducción llevado a cabo (en la cámara de

pretratamiento del equipo de XPS a 400 °C en flujo de H₂ 5%/Ar) no resulta en una reducción completa del níquel.

Las relaciones atómicas superficiales determinadas por XPS muestran una marcada disminución de los átomos de Pt en la superficie en la muestra usada respecto de la muestra fresca, (de 0,0107 a 0,0204, respectivamente). Las micrografías TEM (**Anexo III**) del catalizador usado luego de 1 h de reacción de PtNi/CZA corrobora este resultado de XPS, ya que se nota la disminución en la cantidad de partículas de Pt menores a 2 nm.

Esta disminución puede ser debido a una difusión de los átomos de Pt hacia el núcleo de las partículas de Ni dando como consecuencia mayor cantidad de aleación, lo cual es compatible con el incremento observado del número de coordinación N_{Pt-Ni} en todas las muestras usadas.

Si se comparan las muestras usadas, se observa que todos los números de coordinación promedios permanecen inalterados **Tabla VI-03**, lo que estaría indicando que los cambios ocurren principalmente en las primeras horas de reacción del primer ciclo (**Figuras VI-09 y VI-10**). Estos resultados explicarían la estabilidad catalítica evidenciada en los resultados de la **Tabla VI-03**.

Los resultados EXAFS confirman la presencia de la aleación PtNi₃ en la superficie de las partículas de Ni, las cuales conferirían estabilidad al catalizador PtNi/CZA en la reacción en fase líquida del glicerol. Los cambios se producen al inicio de la reacción para luego alcanzar un estado estable debido a que posteriormente los cambios estructurales son menores.

VI.7. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudiaron catalizadores de Pt y Ni soportados sobre α -Al₂O₃ modificado con CeO₂ y ZrO₂ en la conversión catalítica en fase líquida del glicerol. Se ha realizado la caracterización por EXAFS, XPS y DRX con el objetivo de identificar la estructura de las fases metálicas en el catalizador PtNi/CZA.

El catalizador monometálico Ni/CZA presentó baja actividad, a diferencia del catalizador Pt/CZA el cual mostró buena actividad para el reformado del glicerol, (SCO₂: 45%). El catalizador bimetálico PtNi/CZA presentó la mayor actividad para la

hidrogenólisis del glicerol al promover la formación de hidrocarburos líquidos oxigenados, principalmente acetol, etilenglicol y 1,2-propilenglicol.

Se determinó por EXAFS que en el catalizador bimetálico PtNi/CZA, se encuentran presentes tres fases: el Ni se encuentra principalmente como nanopartículas metálicas, al menos el 50% de los átomos de Pt se encuentran formando nanopartículas de aleación PtNi₃ sobre la superficie de las partículas de Ni más grandes y el 50% restante de los átomos de Pt permanecen sin aleaer con una alta dispersión formando pequeñas nanopartículas.

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos, la mayor actividad que presentó el catalizador PtNi/CZA se le asignó a la presencia de aleación PtNi₃ que resultó en una fase más activa que el Pt y el Ni en sitios separados. La mayor estabilidad encontrada para el catalizador PtNi/CZA puede ser asociada a la presencia de estas nanopartículas de aleación PtNi₃ con baja movilidad. El catalizador alcanzó un estado estable durante las primeras horas de reacción, para luego presentar un pequeño aumento en los tamaños de partícula así también como un incremento en la cantidad de aleación presente. Esta fase metálica PtNi₃ se mantiene luego de tres ciclos completos de reacción acompañado de niveles de conversión y selectividad estables.

VI.8. Referencias

- [1] King D, Zhang L, Xia G, Karim A, Heldebrant D, Wang X, Peterson T, Wang Y. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 206–213
- [2] Zhang L, Karim AM, Engelhard MH, Wei Z, King DL, Wang Y. *Journal of Catalysis* 287 (2012) 37–43
- [3] Iriondo A, Cambra JF, Barrio VL, Guemez MB, Arias PL, Sanchez-Sanchez MC, Navarro RM, Fierro JL. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 83–93
- [4] Doukkali ME, Iriondo A, Arias PL, Requies J, Gandarías I, Jalowiecki-Duhamel L, Dumeignil F. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 516–529
- [5] Pompeo F; Gazzoli D; Nichio N N. *Materials Letters* 63 (2009) 477–479
- [6] A Iriondo, J Cambra, V Barrio, M Guemez, P Arias, M Sanchez-Sanchez. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 83-93
- [7] Wijnen PWJG, Van Zon FBM, Koningsberger DC. *Journal of Catalysis* 114 (1988) 463–468

- [8] Frenkel AI, Hills CW, Nuzzo RGA. *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 12689–12703
- [9] Frenkel AI, Yevick A, Cooper C, Vasic R.. *Annual Review of Analytical Chemistry* 4 (2011) 23–39
- [10] Leroux C, Cadeville MC, Pierron-Bohnes V, Inden G, Hinz F. *Journal of Physics F: Metal Physics* 18 (1988) 2033–2051
- [11] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31 (2010) 322
- [12] Wijnen PWJG, Van Zon FBM, Koningsberger DC. *Journal of Catalysis* 114 (1988) 463–468
- [13] Kang JH, Menard LD, Nuzzo RG, Frenkel AI. *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 12068–12069
- [14] Bus E, Miller JT, Kropf AJ, Prins R, van Bokhoven JA. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 3248–3258
- [15] Lei Y, Jelic J, Nitsche L, Meyer R, Miller J. *Topics in Catalysis* 54 (2011) 334–348
- [16] Frenkel AZ. *Kristallografiya* 222 (2007) 605–611
- [17] Nelson A, Schulz K. *Applied Surface Science* 210 (2003) 206–221
- [18] Shyu J, Otto K, Watkins W, Graham G, Belitz R, Gandhi HJ. *Catalysis* 114 (1988) 23–33

Capítulo VII

Conclusiones y perspectivas

Capítulo VII. Conclusiones y perspectivas

VII.1. Conclusiones generales

En los últimos años ha crecido notablemente el interés y las contribuciones científicas dirigidas a la producción de hidrógeno y productos de alto valor a partir de materias primas provenientes de biomasa. Sin embargo, aún no se ha alcanzado el nivel de conocimiento que permita una aplicación tecnológica industrial, lo que indica que hay que continuar profundizando los estudios en esta temática.

La conversión de biomasa requiere de varias etapas. Primero resultan necesarias etapas de extracción y obtención de una corriente acuosa de hidrocarburos oxigenados o carbohidratos a partir del recurso de biomasa. Posteriormente esta corriente constituirá la alimentación para las reacciones catalíticas. El procesamiento de materias primas provenientes de biomasa implica además un desafío en el área de desarrollo de catalizadores debido a la alta funcionalidad que poseen estas moléculas, sumado al mayor contenido de impurezas presentes en estas materias primas. Esta alta funcionalidad le proporciona baja volatilidad, alta reactividad y usualmente pueden ser procesados con tecnologías en fase líquida.

En este trabajo de Tesis se han estudiado reacciones en fase líquida para la obtención de hidrógeno y biopropilenglicol a partir del glicerol, poniendo especial énfasis en el desarrollo de catalizadores metálicos soportados.

Del estudio de la reactividad de diferentes alcoholes frente a un catalizador de Pt, se determinó que el metanol y etanol son alcoholes muy poco reactivos en condiciones del APR a temperaturas entre 200 y 250°C; mientras que el etilenglicol, acetol y propilenglicol tienen mayor reactividad y resulta similar entre ellos. En el APR del etilenglicol se observó la mayor selectividad a las reacciones de ruptura C-C y en consecuencia la mayor selectividad al reformado ($SCO_2 = 85\%$). Estos resultados nos permiten concluir que la ruta para la producción de H_2 y CO_2 en el APR del glicerol es vía la obtención de etilenglicol como producto intermediario. El acetol es un producto lateral derivado de reacciones de ruptura C-O y principal producto intermediario para la obtención de propilenglicol.

De esta manera se observa que el proceso de reformado presenta una clara competencia entre los caminos de producción de H_2 y CO_2 y los caminos laterales para formar productos líquidos.

A partir de este estudio del APR de glicerol para obtener hidrógeno, utilizando catalizadores de Pt soportados, se determinó que el mayor efecto sobre la actividad lo tiene el tamaño de partícula metálica. El menor tamaño de la partícula metálica favorece el anclaje y ruptura de los enlaces C-C, por sobre los enlaces C-O y reacciones de hidrogenación.

El efecto de la acidez del soporte no se puso en evidencia en las condiciones de reacción APR. Mientras que las propiedades redox del soporte tuvieron un rol importante en la promoción de la reacción de WGS. El catalizador Pt/CZA resultó el más activo ($X^G = 29\%$), con la mayor selectividad al reformado ($SCO_2 = 45\%$) y el mayor rendimiento a H_2 (Rendimiento $H_2 = 20\%$). La presencia de átomos de Pt^0 , Ce^{+3} y Zr^{+4} confirmados por XPS, permiten explicar el rol del soporte en la reacción de WGS.

La caracterización por TEM, Raman y XPS del catalizador Pt/CZA fresco y usado permitió determinar que la principal causa de la desactivación observada es la sinterización inicial que sufren las partículas de Pt y la quimisorción de productos laterales de reacción. El catalizador Pt/CZA puede ser regenerado, recuperando la actividad de los sitios bloqueados por la quimisorción de productos laterales pero con cierta pérdida de superficie metálica debido al sinterizado.

Es de destacar que en las condiciones APR el reactor opera con presión de hidrógeno que favorece las reacciones de hidrogenólisis. Esto se evidencia por la presencia de propilenglicol como subproducto mayoritario, el cual resulta de gran interés comercial. En este sentido, tanto el catalizador PtSi como Pt/CZA resultaron activos para la hidrogenólisis del glicerol.

Para maximizar la producción de propilenglicol, esta Tesis planteó el diseño de catalizadores que sean selectivos a la ruptura de enlaces C-O e hidrogenaciones frente a la ruptura C-C. El estudio de catalizadores de Pt modificados por Sn permitió demostrar que la adición de Sn (entre 0,12 y 0,4 %) empleando una técnica de preparación controlada derivada de la Química Organometálica de Superficies sobre un catalizador de PtSi, mejora fuertemente la actividad y selectividad en la hidrogenólisis del glicerol para obtener propilenglicol.

El mayor rendimiento fue obtenido con el catalizador PtSn0.2. Para mayores contenidos de Sn, el descenso en la actividad se relacionó con la reducción de sitios de Pt

accesibles. La presencia de Sn iónico actuando como un sitio ácido de Lewis y el Pt con mayor densidad electrónica, conducen a un sitio favorable para la adsorción del C-OH y subsiguiente ruptura C-O, que es el paso inicial en la producción de propilenglicol.

Finalmente se estudiaron catalizadores bimetalicos de Pt y Ni soportados sobre α -Al₂O₃ modificada con CeO₂ y ZrO₂ en la conversión catalítica del glicerol en fase líquida. El catalizador bimetalico PtNi/CZA presentó mayor actividad para la hidrogenólisis del glicerol ya que promueve la formación de acetol y propilenglicol. Se determinó por EXAFS que en este catalizador bimetalico PtNi/CZA, se encuentran presentes tres fases: Ni principalmente como nanopartículas metálicas, Pt que se encuentra formando nanopartículas de aleación PtNi₃ sobre la superficie de las partículas de Ni más grandes y Pt que permanece sin alear, con una alta dispersión y formando pequeñas nanopartículas. Teniendo en cuenta los resultados catalíticos, la mayor actividad que presenta el catalizador PtNi/CZA se asignó a la presencia de aleación PtNi₃ que resultó en una fase más activa que Pt y Ni en sitios separados. Se demostró a través de Raman que las muestras usadas no presentan depósitos carbonosos y por TEM se observó un crecimiento de la partícula metálica durante la primera hora de reacción. La mayor estabilidad encontrada para el catalizador PtNi/CZA pudo ser asociada a la presencia de estas nanopartículas de PtNi₃ con baja movilidad. Esta fase metálica permaneció inalterable luego de tres ciclos completos de reacción acompañado de niveles de conversión y selectividad estables.

VII.2. Perspectivas

La selección del soporte es un desafío para reacciones en fase acuosa, de modo de evitar sus transformaciones y en consecuencia el sinterizado de la fase metálica. Hay que destacar las severas condiciones hidrotérmicas que esta reacción impone a los catalizadores sumergidos en agua caliente y con elevadas presiones. En esta dirección, se propone como perspectiva el estudio de catalizadores metálicos soportados en un material más estable: un soporte compuesto de SiO₂-C, preparado a partir de la cogelificación de una resina fenólica y silicato de etilo prehidrolizado (TEOS). Este soporte presenta una estrecha distribución de tamaño de poro en la región meso-porosa y la presencia de SiO₂ en la red carbonosa los estabilizaría, propiedades que podrían

Capítulo VII. Conclusiones y perspectivas

aprovecharse para el procesamiento de biomasa en condiciones de fase líquida a presión.

Respecto de la naturaleza del metal, Ni y Cu presentan mayor capacidad para la ruptura C-O que el Pt, por lo que resultarían interesantes considerando su menor costo para estudiar la producción de Propilenglicol.

Pensando en una aplicación tecnológica, también se debería investigar el efecto de altas concentraciones de glicerol, considerando que el glicerol crudo obtenido del proceso de biodiesel tiene una concentración próxima al 80%.

Por último, es necesario considerar que la presencia de impurezas habituales en las materias primas provenientes de biomasa pueden provocar desactivación en los catalizadores empleados. El glicerol crudo contiene 5% de sales (Cloruros y Sulfatos) y 3 % de MONG (materia orgánica no glicerol). Estas impurezas podrían ser venenos para los catalizadores metálicos y deberían ser estudiados.

Anexo I

Protocolo operativo de la preparación de catalizadores bimetálicos PtSn

Anexo I. Protocolo operativo de la preparación de catalizadores bimetálicos PtSn

AI.1. Preparación de PtSn/SiO₂ por reacción entre SnBu₄ y el catalizador monometálico Pt/SiO₂ en estado reducido

Para la preparación de los catalizadores PtSn/SiO₂ se utilizó el equipo que se muestra en la **Figura AI-01**.

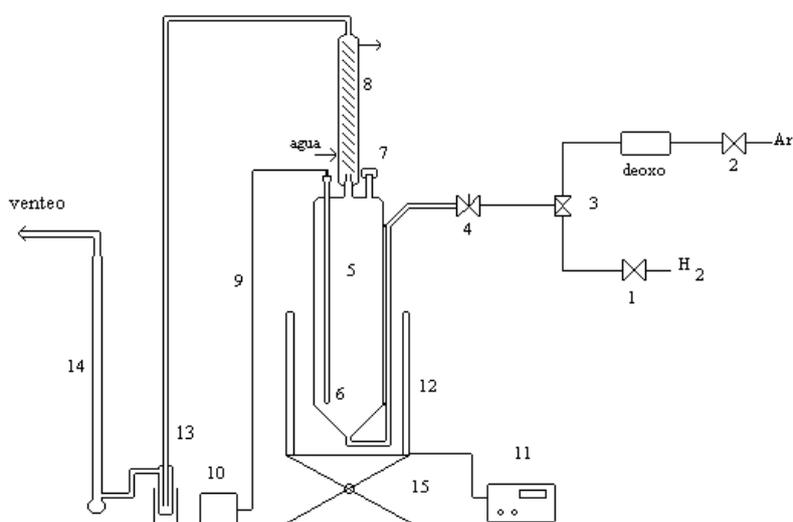


Figura AI-01. Esquema del equipo de preparación de los catalizadores bimetálicos

Referencias:

- 1- Válvula ON-OFF de línea de H₂
- 2- Válvula ON-OFF de línea de Ar
- 3- Válvula de tres vías
- 4- Válvula aguja
- 5- Reactor
- 6- Vaina para termocupla
- 7- Inyección y toma de muestra de reactivos
- 8- Refrigerante
- 9- Termocupla
- 10- Indicador de temperatura
- 11- Controlador de temperatura

- 12- Horno calefactor
- 13- Trampa de retención de gases
- 14- Caudalímetro de burbuja
- 15- Mesa criquet

El sistema consta de un reactor de vidrio, un horno calefactor con control de temperatura y entrada de gases (H_2 o Ar) para mantener en todo momento el sistema en atmósfera controlada. El reactor además está provisto de un refrigerante para evitar la evaporación del solvente y mantener el reflujo del mismo durante la reacción y una trampa de n-heptano a una temperatura de ($-78^\circ C$) para la recolección de los gases desprendidos durante la preparación.

Modo operatorio:

AI.1.1. Reducción del catalizador monometálico

El catalizador Pt/SiO₂ obtenido luego de las etapas de intercambio, lavado y secado, se cargó en el reactor y se hizo pasar Ar para barrer el O₂ del sistema durante 30 minutos. Luego se hizo circular H₂ para comenzar la etapa de reducción con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto hasta 500°C. Luego de 2 horas se enfrió hasta temperatura ambiente, siempre en atmósfera de H₂.

AI.1.2. Reacción entre SnBu₄ y Pt/SiO₂

El solvente utilizado en esta reacción fue n-heptano cuando la temperatura de la reacción fue 90°C y n-decano cuando fue 120°C y 150°C. El solvente utilizado se desoxigenó haciendo burbujear Ar y se agregó zeolita 4A para deshidratarlo. Luego, se cargaron 20 mL de solvente en el reactor y se mantuvo en esta condición durante 30 min. Posteriormente se agregó al reactor la cantidad deseada de SnBu₄ y tetradecano como patrón interno a temperatura ambiente y siempre en atmósfera de H₂ y se dejó reaccionar durante 6 horas, controlando el progreso de la reacción cromatográficamente. Una vez finalizada la reacción, se extrajo con jeringa el resto de solución de SnBu₄ y tetradecano en solvente y se lavó el catalizador con porciones de solvente durante 30 minutos. Además se tomaron muestras del solvente contenido en la trampa para retener

BuH, las que se analizaron cromatográficamente con el fin de determinar la cantidad de BuH desprendido durante la reacción. La última etapa fue el secado en atmósfera de Ar durante 5h a 90°C.

El cálculo de la concentración de SnBu₄ a agregar surge de la siguiente ecuación:

$$\text{SnBu}_4 [\text{mLg}^{-1} \text{cat.}] = \left[\left(\text{Rel} \frac{\text{Sn}}{\text{M}} \right) \times \left(\frac{\text{gM}}{\text{PMM}} \right) \times \left(\frac{118,7}{0,35} \right) \times \left(\frac{1}{\rho} \right) \right] \quad \text{Ecuación AI-01}$$

Donde:

SnBu₄ [mLg⁻¹ cat.] volumen de SnBu₄ por gramo de catalizador.

$\left(\text{Rel} \frac{\text{Sn}}{\text{M}} \right)$ relación atómica Sn / Metal deseada

$\left(\frac{\text{gM}}{\text{PMM}} \right)$ relación entre el contenido de metal en un gramo de catalizador y el peso molecular del metal de base

$\left(\frac{118,7}{0,35} \right)$ pesomolecular del Sn dividido la cantidad de Sn como SnBu₄

$\left(\frac{1}{\rho} \right)$ inversa de la densidad del SnBu₄ en [mLg⁻¹]

En la **Tabla AI-01** se presentan la concentración agregada de SnBu₄ y la relación Sn/Pt alcanzada en el catalizador.

AI.1.3. Activación de las fases organometálicas Pt(SnBu_x)_y/SiO₂

Luego de la etapa de reacción entre Pt/SiO₂ y SnBu₄ y del secado, las muestras Pt(SnBu_x)_y/SiO₂ se sometieron a un proceso de reducción en H₂ a 500°C durante 2 h, con el fin de eliminar los grupos orgánicos ligados a la fase metálica. Estos catalizadores conteniendo la relación Sn/Pt indicada en la **Tabla AI-01**, se designaron en forma general como: PtSn-BM.

Tabla AI-01. Concentración de SnBu₄ agregada a cada catalizador y relación Sn/Pt obtenida

Catalizador	Concentración agregada de SnBu ₄ (mmol L ⁻¹)	Relación Sn/Pt en el catalizador final	% de Sn fijado
PtSn0.2	0,47 ^a	0,20	0,12
PtSn0.4	1,83 ^a	0,40	0,24
PtSn0.7	1,82 ^b	0,70	0,48
PtSn1.4	3,64 ^c	1,40	0,84

^a Se realizó a 90°C. ^b Se realizó a 120°C. ^c Se realizó a 150°C

AI.2. Determinación de la concentración de SnBu₄ y gases desprendidos durante la reacción

AI.2.1. Condiciones operativas y calibración del sistema cromatográfico para la determinación de la concentración de SnBu₄

Se utilizó un cromatógrafo Varian CX 3400 provisto de una columna de 10% OV-101 sobre Chromosorb P-AW 80/100 de 50 cm de longitud y de 1/8" de O.D., equipado con un FID como detector. Como gas carrier se utilizó N₂ con una presión de 0,5 bar. Para el detector FID se utilizó una presión H₂ de 0,9 bar y una presión de aire de 1,5 bar. La temperatura de la columna fue de 120°C.

Para la determinación cuantitativa de SnBu₄ se utilizó tetradecano como patrón interno. Se prepararon diferentes soluciones patrones de SnBu₄ y tetradecano en n-heptano. Se inyectaron 10 µl de cada patrón y se registró el área de cada pico mediante un integrador. La **Figura AI-02**, nos muestra la relación de áreas (Área SnBu₄/Área C₁₄) vs. la relación porcentual (% SnBu₄ / % C₁₄).

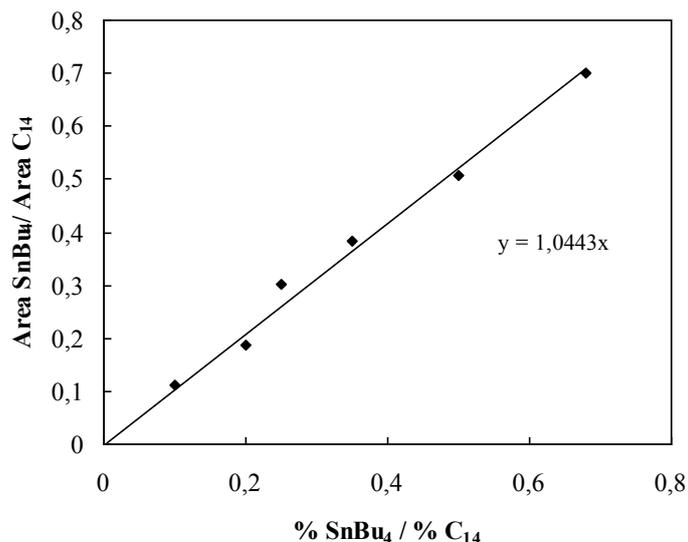


Figura AI-02. Curva de calibración de SnBu₄ utilizando tetradecano (C₁₄) como patrón interno

AI.2.1.2. Cálculo del consumo de SnBu₄ y de la cantidad de Sn fijado en el catalizador

La concentración de SnBu₄ se siguió durante el transcurso de la reacción, para lo cual se tomaron muestras de reacción a diferentes tiempos. Se inyectaron 10 μL de cada muestra en el cromatógrafo determinándose de esta manera, la relación de áreas cromatográficas:

$$\frac{\text{Area SnBu}_4}{\text{Area C}_{14}}$$

Ecuación AI-02

Con la relación de áreas y el valor de la pendiente de la curva de calibración se determinó la relación porcentual:

$$\frac{[\%v/v] \text{SnBu}_4}{[\%v/v] \text{C}_{14}}$$

Ecuación AI-03

Luego conociendo el [% v/v] de C₁₄ agregado en la mezcla, se determinó la concentración de SnBu₄, de acuerdo a la siguiente expresión:

Ecuación AI-04

$$\text{Conc de SnBu}_4 \text{ [mmol L}^{-1}\text{]} = \left(\frac{[\%v/v] \text{SnBu}_4 \times 10^4 \times \rho}{346,7} \right)$$

donde: ρ es la densidad de SnBu₄ igual a 1,057 [g mL⁻¹], 346,7 [g (g mol)⁻¹] es el peso molecular de SnBu₄ y 10⁴ es un factor corrector de unidades.

Por otra parte la concentración inicial de SnBu₄ en la mezcla de reacción, se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$C_{\text{onci}} \text{ de SnBu}_4 \text{ [mmol L}^{-1}\text{]} = \left(\frac{V \text{ SnBu}_4 \times 10^3 \times \rho}{346,7 \times V_{\text{sr}}} \right) \quad \text{Ecuación AI-05}$$

donde: V SnBu₄ es el volumen de SnBu₄ agregado en [μL], V_{sr} es el volumen de solvente en el reactor en [mL], 10³ es un factor corrector de unidades.

El consumo de SnBu₄ en [mmol L⁻¹] se determinó de acuerdo a:

$$\text{Consumo de SnBu}_4 = C_{\text{onci}} - C_{\text{oncf}} \quad \text{Ecuación AI-06}$$

donde: C_{oncf} corresponde a la concentración final de SnBu₄, determinada de acuerdo a la expresión (**Ecuación AI-04**)

La cantidad de estaño fijada en el catalizador se calculó a partir de:

$$[\%p/p] \text{Sn fijado} = \left(\frac{\text{Consumo de SnBu}_4 \times V_{\text{sr}} \times 118,7}{10^4 \times \text{mcat}} \right) \quad \text{Ecuación AI-07}$$

donde: Consumo de SnBu₄ corresponde al valor calculado con la expresión (**Ecuación AI-06**), V_{sr} es el volumen de solvente definido anteriormente, 118,7 [g (gmol)⁻¹] es el peso molecular del Sn, y mcat es la masa de catalizador expresada en [g].

La relación porcentual entre el estaño fijado y el metal de base se calculó como:

$$\left(\frac{\% \text{ Sn}}{\% \text{ Pt}} \right) = \left(\frac{[\%p/p] \text{Sn fijado}}{[\%p/p] \text{Pt}} \right) \quad \text{Ecuación AI-08}$$

Luego la relación atómica Sn/Pt se calculó de acuerdo a:

$$\left(\frac{\text{Sn}}{\text{Pt}} \right) = \left(\frac{(\% \text{ Sn} / \% \text{ Pt})}{(195/118,7)} \right)$$

Ecuación AI-09

AI.2.2. Condiciones operativas y calibración del sistema cromatográfico para la determinación de la concentración de butano

Se empleó el mismo cromatógrafo que el utilizado para el seguimiento de SnBu₄. Como gas carrier se utilizó N₂ con una presión de 0,2 bar. Para el detector FID se trabajó a una presión de H₂ de 0,9 bar y una presión de aire de 1,5 bar. La temperatura de la columna fue de 40°C.

Para la determinación cuantitativa de butano se calibró el equipo inyectando distintas cantidades de gas butano. Se registra el área de cada pico mediante un integrador. El siguiente gráfico (**Figura AI-03**) nos muestra el número de cuentas vs. volumen de gas butano.

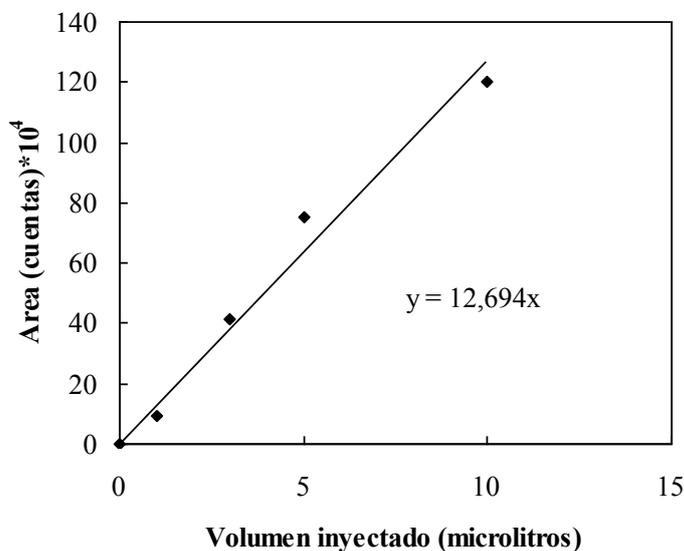


Figura AI-03. Calibración del gas butano

AI.2.2.1. Cálculo de la cantidad de BuH desprendidos durante la reacción

La concentración de BuH desprendidos durante la reacción se siguió cromatográficamente, para lo cual se tomaron muestras del solvente contenido en la

trampa para retener BuH, al finalizar la reacción. Se inyectaron 1 μL de cada muestra en el cromatógrafo determinándose de esta manera el área cromatográfica correspondiente a BuH.

Los moles de BuH inyectados, expresados como $[\text{moles } \mu\text{L}^{-1}]$, se calcularon de acuerdo a:

$$\text{Moles de BuH inyectados} = \left(\frac{\text{Area BuH} \times 10^{-3}}{\text{pend} \times 22414 \times V_{\text{in}}} \right) \quad \text{Ecuación AI-10}$$

donde: Área BuH es el área cromatográfica [cuentas], pend es el valor de la pendiente de la curva de calibración $[\text{cuentas } \mu\text{L}^{-1}]$, 22414 es el volumen molar $[\text{mL mol}^{-1}]$ y V_{in} es el volumen de inyección $[\mu\text{L}]$.

Los moles de BuH disueltos en la trampa se obtuvieron a partir de:

$$\text{Moles de BuH disueltos} = \left(\text{Moles de BuH inyectados} \times V_{\text{st}} \times 10^3 \right) \quad \text{Ecuación AI-11}$$

donde: V_{st} es el volumen de solvente en la trampa para retener BuH expresado en $[\text{mL}]$.

Por otra parte el consumo de SnBu_4 en la reacción se calculó de acuerdo a la expresión (**Ecuación AI-05**). De esta manera se determinaron los moles de BuH desprendidos por mol de SnBu_4 que reaccionó de acuerdo a:

$$\left(\frac{\text{Moles de BuH}}{\text{Moles de SnBu}_4} \right) = \left(\frac{\text{Moles de BuH disueltos}}{\text{Consumo de SnBu}_4 \times V_{\text{sr}} \times 10^{-6}} \right) \quad \text{Ecuación AI-12}$$

donde: V_{sr} es el volumen de solvente en el reactor en $[\text{mL}]$.

Anexo II

Calibraciones cromatográficas

Anexo II. Calibraciones cromatográficas

AII.1. Análisis de productos gaseosos de reacción

AII.1.1. Descripción de equipos y condiciones utilizadas

La salida y entrada al reactor se analizó por cromatografía gaseosa.

Los productos gaseosos de la reacción se identificaron y cuantificaron por cromatografía gaseosa con detector de conductividad térmica (CG/TCD).

El equipo utilizado fue un cromatógrafo HP equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna Hayesep D 100-120 de 10 m de longitud y un diámetro de 1/8 “. El integrador utilizado fue un Spectra-Physics SP4290.

Los productos detectados fueron H₂, N₂, CH₄, CO y CO₂.

Condiciones operativas del cromatógrafo TCD

Gas portador (Carrier): Argón

Presión de Cabeza de columna: 1,8 bar

Temperatura inicial de columna: 28 °C

Tiempo inicial: 9 min

Rampa: 40 °C min

Temperatura final de columna: 180 °C

Tiempos de elusión: H₂ (5min), N₂ (7 min), CO (8 min), CH₄ (14 min) y CO₂ (17 min)

Para la cuantificación de los componentes se utilizó el método de normalización de área con factores de respuesta, para lo cual se asume que todos los componentes salen y se detectan. Y la ventaja es que es insensible a la cantidad exacta de muestra inyectada.

AII.1.2. Calibración de componentes gaseosos a detectar

Los factores de respuesta se obtienen realizando la calibración de los todos los componentes a detectar, para la cual se inyectan volúmenes conocidos de un componente y luego se grafica la señal del detector (área de integración de pico:

cuentas) vs. cantidad inyectada de cada componente. El factor de respuesta en unidades de moles de X/cuentas es la relación que existe entre ambos.

A continuación se muestran las gráficas de calibración (**Figura AII-01 a 05**) y los factores de respuesta obtenidos (**Tabla AII-01**).

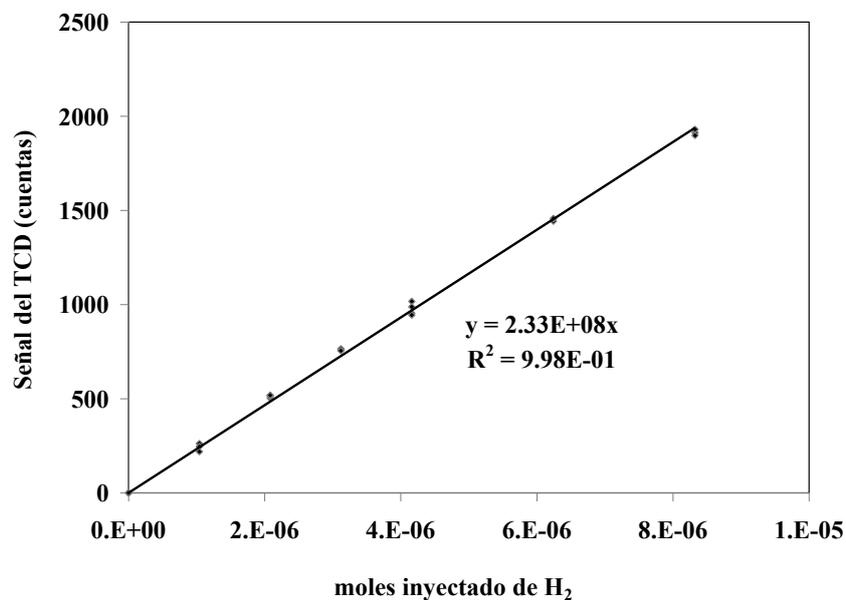


Figura AII-01. Curva de calibración para TCD del H₂

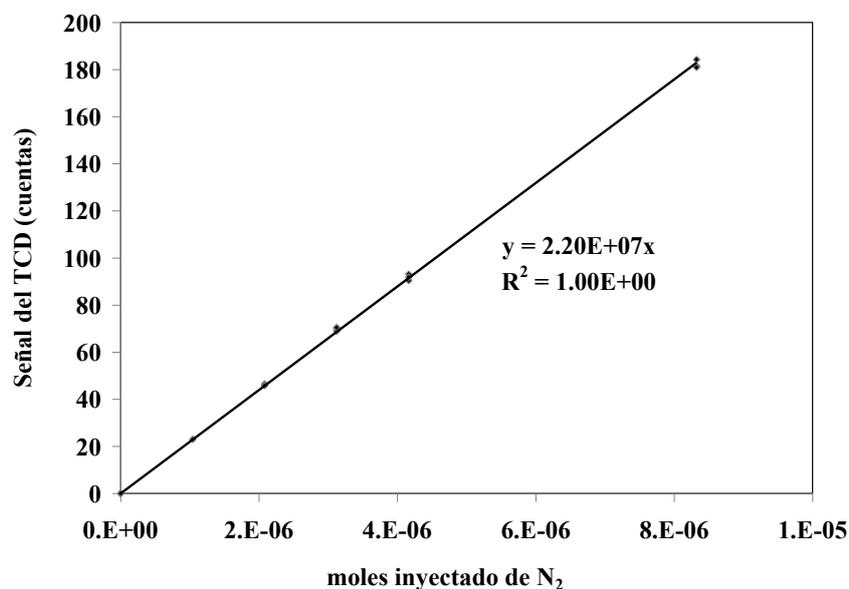


Figura AII-02. Curva de calibración para TCD del N₂

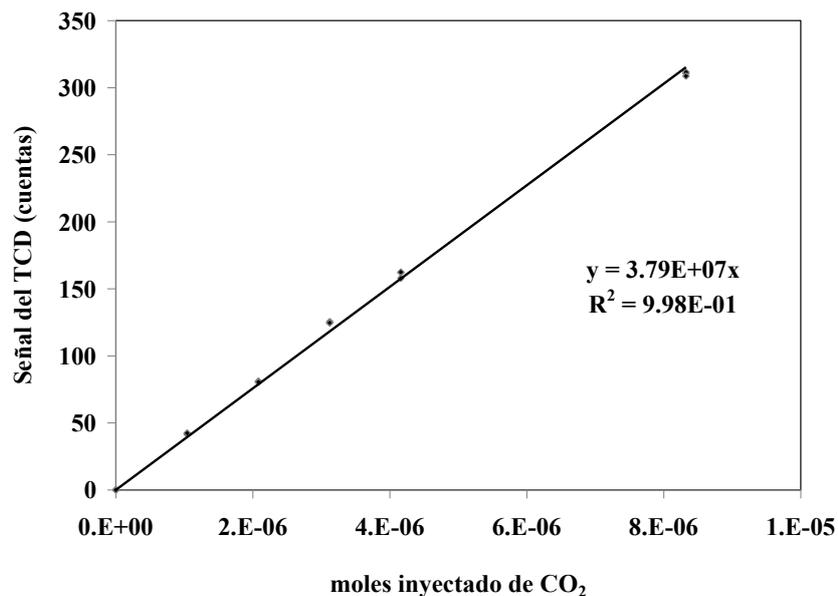


Figura AII-03. Curva de calibración para TCD del CO₂

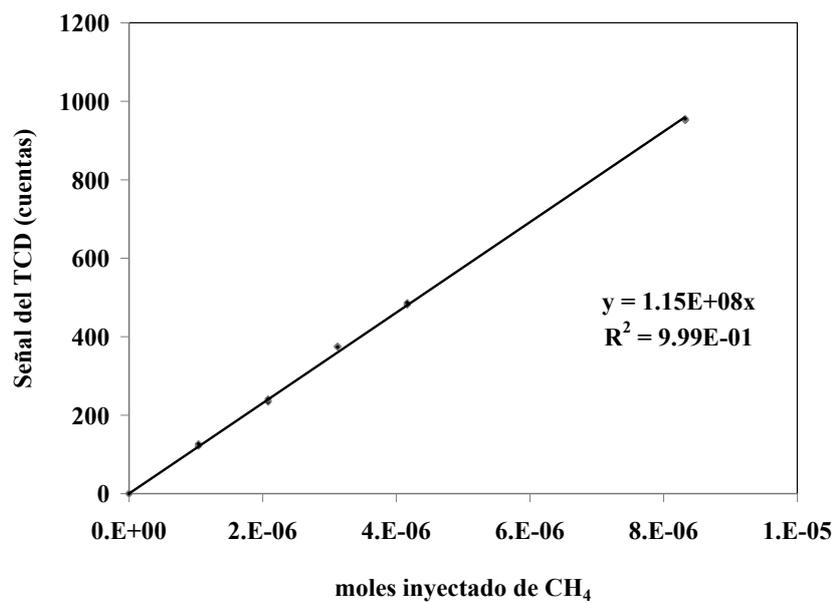


Figura AII-04. Curva de calibración para TCD del CH₄

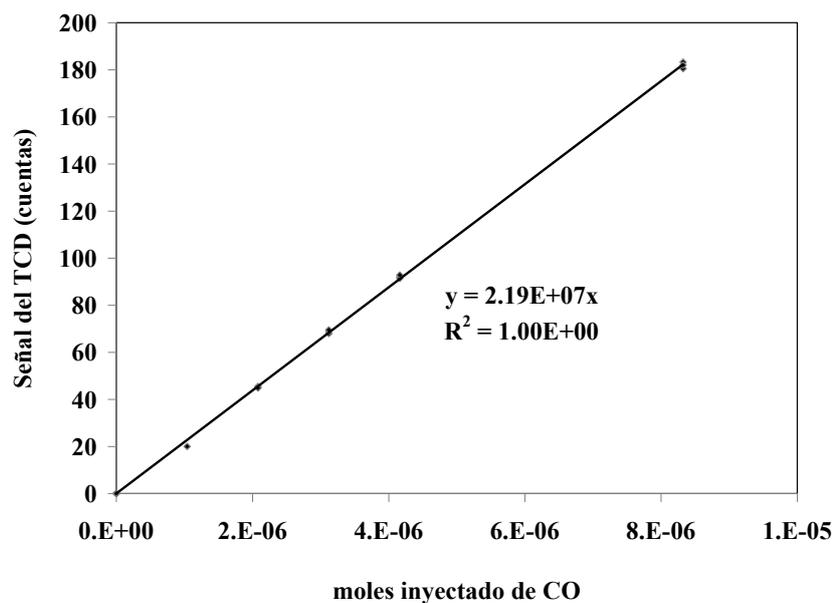


Figura AII-05. Curva de calibración para TCD del CO

Tabla AII-01. Factores de respuesta de productos gaseosos

Molécula	PM	f_i
H ₂	2	4,29E-09
N ₂	14	4,54E-08
CO ₂	44	2,64E-08
CH ₄	16	8,69E-09
CO	28	4,57E-08

AII.2. Análisis de productos líquidos

AII.2.1. Determinación de productos líquidos

El análisis de los productos líquidos se realiza mediante espectrometría de masas. El cromatógrafo utilizado es CG/MS, Shimadzu GCMS-QP5050A. Para la separación de los distintos productos se utiliza una columna capilar 19091S-001 HP PONA 50m, 0,2mm, 0,5um.

Los productos identificados en los test catalíticos en la fase líquida postreacción fueron: Metanol, Etanol, Acetona, 1-propanol, Acetol, Etilenglicol, Propilenglicol y Glicerol.

AII.2.2. Cuantificación de subproductos líquidos de reacción en CG/FID

La cuantificación de los productos líquidos se realizó mediante cromatografía gaseosa con detector FID.

El cromatógrafo gaseoso equipado con un detector de ionización de llama (FID) utilizado es modelo Chrompack CP-9001. Este se encuentra conectado a un bus modulador de comunicaciones Shimadzu CBM-102 y software procesador e integrador de datos cromatográficos, modelo CLASS GC-10 C, marca Shimadzu. Para la separación de los distintos productos se utilizó una columna 19091S-001 HP PONA 50m, 0,2mm, 0,5 μ m.

Condiciones operativas del cromatógrafo FID

- Gas portador (carrier): Hidrógeno
- Presión de cabeza de Columna: 1,7 bar
- Caudal de Make Up: Nitrógeno, 30 mL/min
- Caudal de H₂: 30 mL/min
- Caudal de Aire: 200 mL/min
- Caudal de Venteo: 30 mL/min
- Temperatura de Inyección: 150 °C
- Temperatura del Detector: 300 °C
- Temperatura inicial: 50 °C
- Tiempo inicial: 1 minuto
- Rampa: 10 °C/min
- Temperatura Final: 150 °C
- Tiempo Final: 14 minutos
- Volumen de Inyección: 0,2 μ l

Calculo de factores de respuesta

Para el cálculo de los factores de respuesta de los productos cuantificados por cromatografía gaseosa con detector FID, se utilizó el método de cálculo propuesto por Scanlon y Willis [1].

Este método se aplica a detectores de ionización de llama y se basa en el número efectivo de carbonos que posee una molécula de hidrocarburos. Este número efectivo de carbonos desvía del número real de acuerdo a los átomos a los que están unidos los carbonos de una molécula. A continuación se muestra la tabla para el cálculo del número efectivo de carbonos (NEC) para una molécula.

Tabla AII-02. Número efectivo de carbonos (NEC) para una molécula

Átomo	tipo	NEC (número efectivo de carbono)
C	alifático	1
C	aromático	1
C	olefínico	0.95
C	acetilénico	1.3
C	carbonilo	0
C	nitrilo	0.3
O	éter	-1
O	Alcohol 1rio	-0.6
O	Alcohol 2rio	-0.75
O	Alcohol 3rio y ésteres	-0.25
Cl	2 o más en un C alifático	-0.12 (solo uno)
Cl	en un olefínico	0.05
N	aminas	Igual para alcoholes

Luego el factor de respuesta relativo a un compuesto se calcula como:

$$f_i = \frac{(NEF_{Patrón}) * (PM_i)}{(NEF_i) * (PM_{Patrón})}$$

Ecuación AII-01

Los factores de respuesta de los subproductos líquidos por FID son:

Tabla AII-04. Factores de respuesta de productos líquidos

Molécula	NEC	PM	f_i
metanol	0,4	32	0,91
etanol	1,4	46	0,38
acetona	3	58	0,22
1-propanol	2,4	60	0,29
2-propanol	2,4	60	0,29
acetol	2,4	74	0,35
etilenglicol	0,8	62	0,88
propilenglicol	1,65	76	0,53
glicerol (patrón)	1,05	92	1

AII.3. Bibliografía

- [1] James T. Scanlon y Donald E. Willis. Journal of Chromatographic Science 23 (8) (1985) 333-340

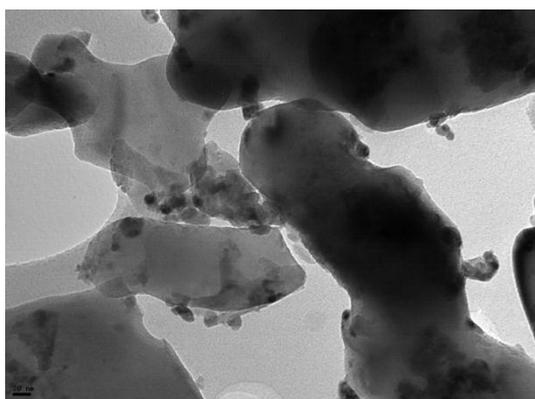
Anexo III

Resultados TEM y XPS

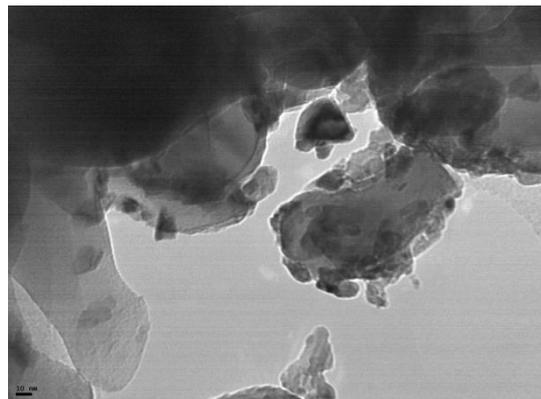
Anexo III. Resultados TEM y XPS

AIII.1. Resultados TEM

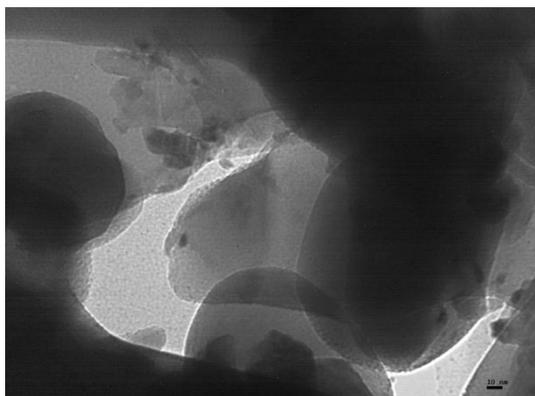
Micrografías y distribución de tamaños de partícula del soporte CZA y de los catalizadores Ni/CZA, Pt/CZA, PtNi/CZA y PtNi/CZA usado 1 hora.



(a)



(b)



(c)

Figura AIII-1. Micrografías TEM del soporte CZA (a, b y c)

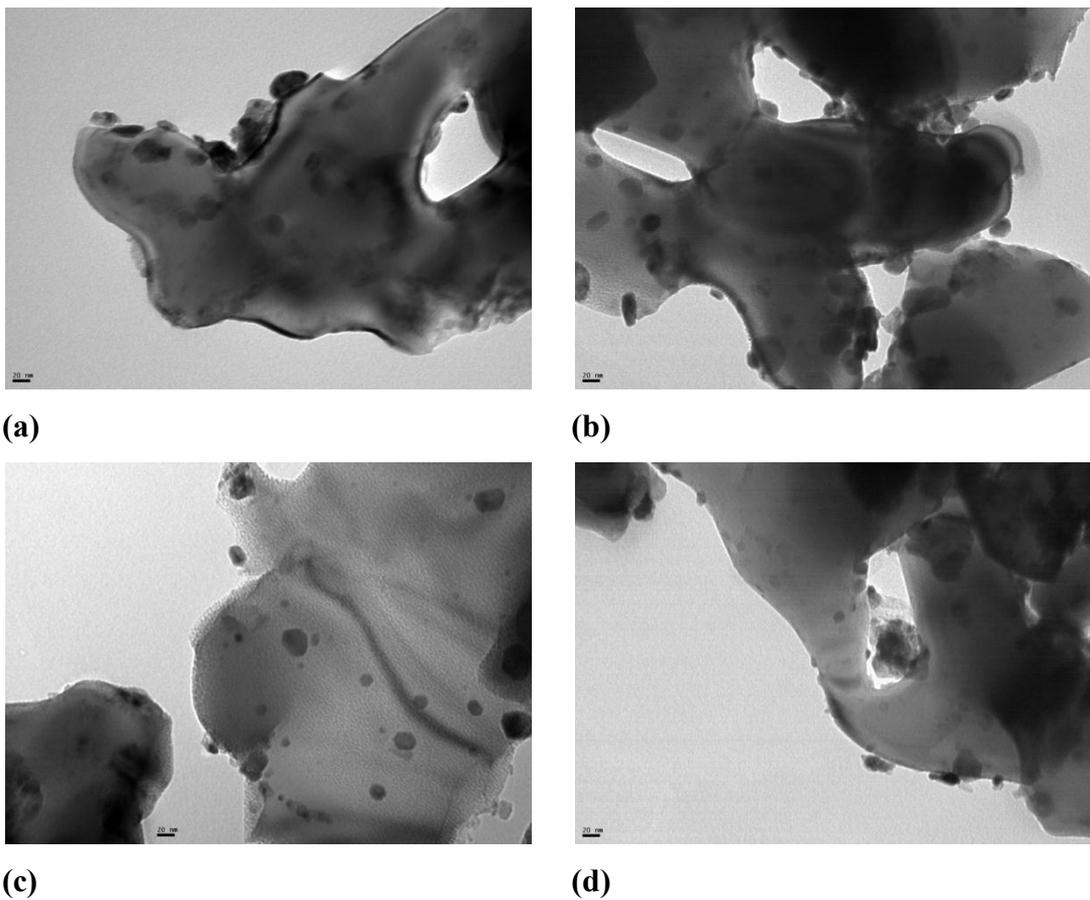
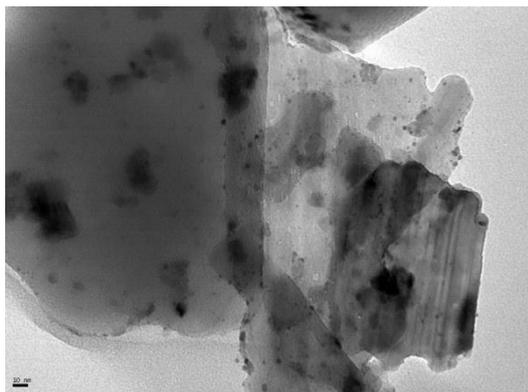
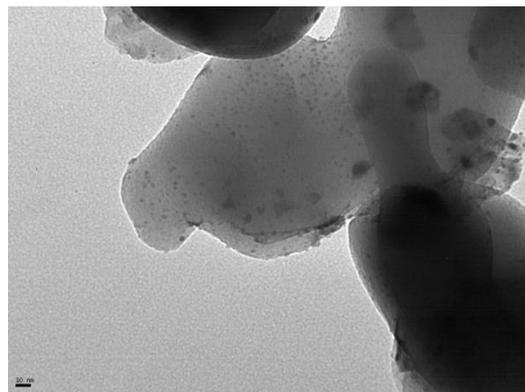


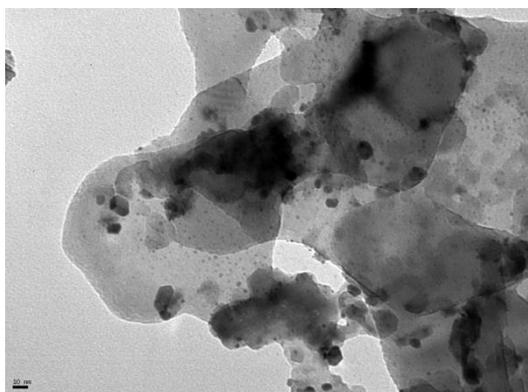
Figura AIII-2. Micrografías TEM del catalizador Ni/CZA (a, b, c y d)



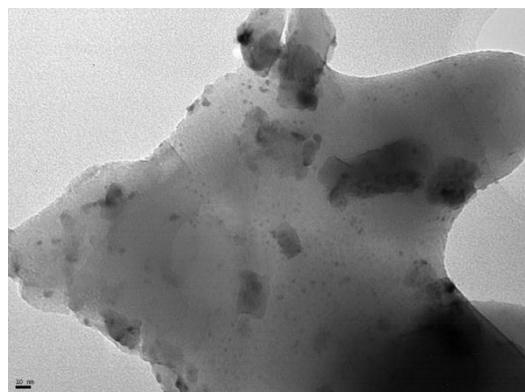
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura AIII-3. Micrografías TEM del catalizador Pt/CZA (a, b, c y d)

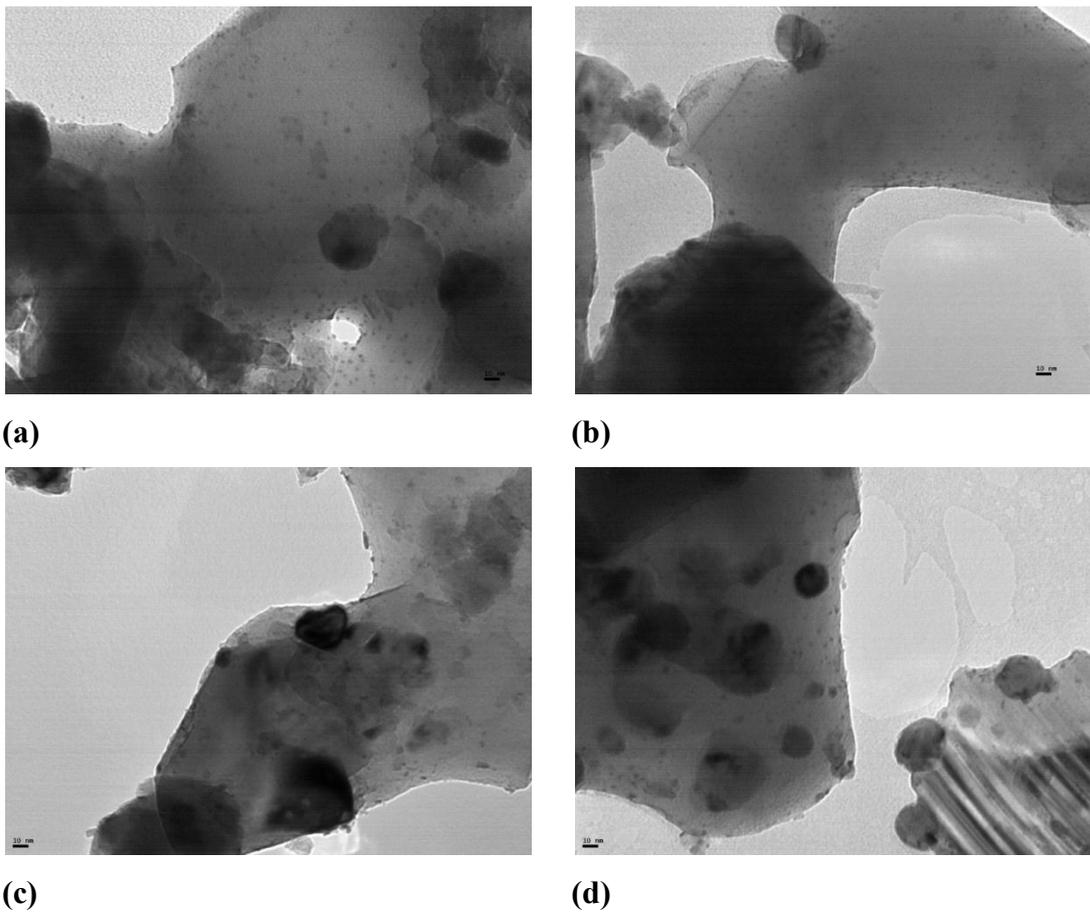


Figura AIII-4. Micrografías TEM del catalizador PtNi/CZA (a, b, c y d)

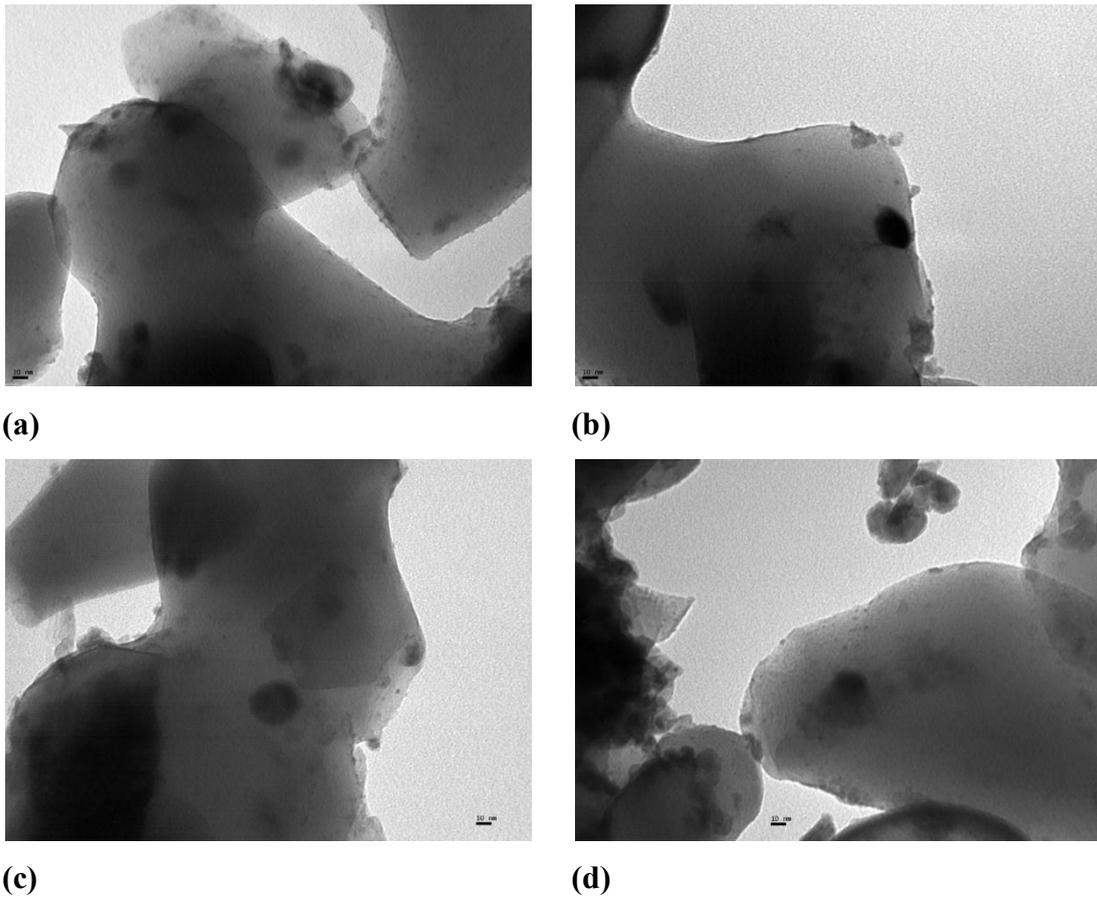


Figura AIII-5. Micrografías TEM del catalizador PtNi/CZA usado 1 hora (a, b, c y d)

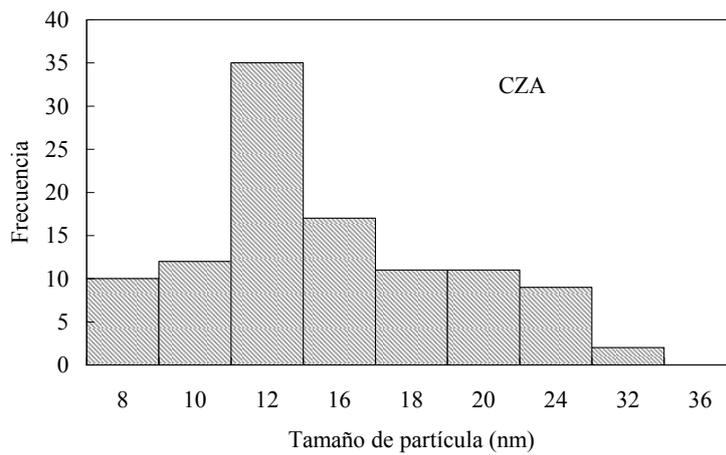


Figura AIII-6. Distribución de tamaños de partícula de Ni para el soporte CZA

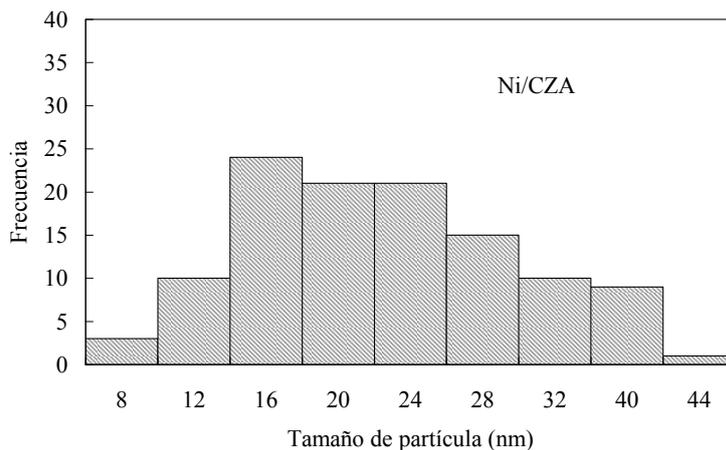


Figura AIII-7. Distribución de tamaños de partícula de Pt para el catalizador Ni/CZA

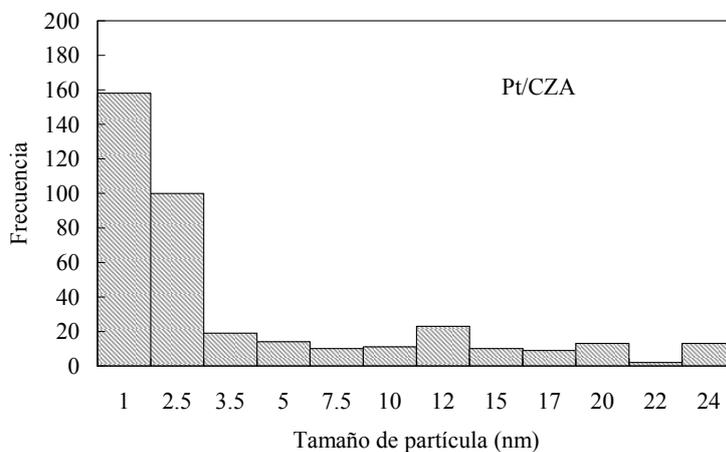


Figura AIII-8. Distribución de tamaños de partícula para el catalizador Pt/CZA

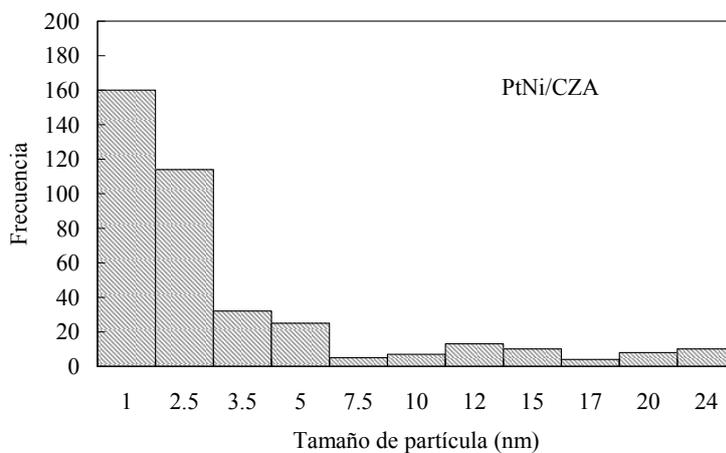


Figura AIII-9. Distribución de tamaños de partícula para el catalizador PtNi/CZA

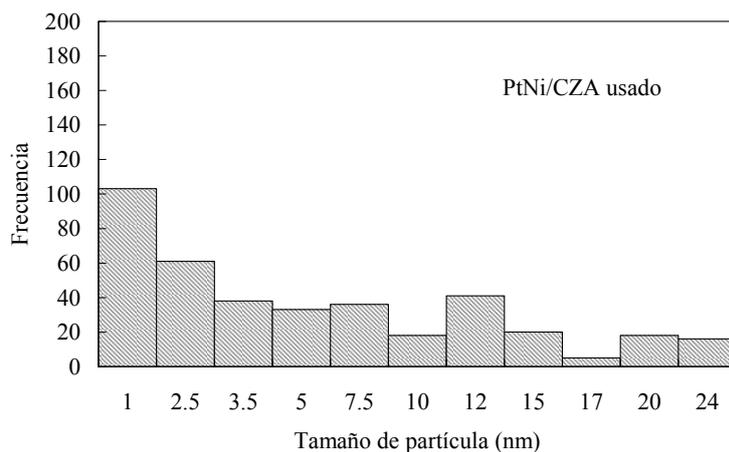


Figura AIII-10. Distribución de tamaños de partícula para el catalizador PtNi/CZA luego de 1 hora de reacción

AIII.2. Espectros XPS

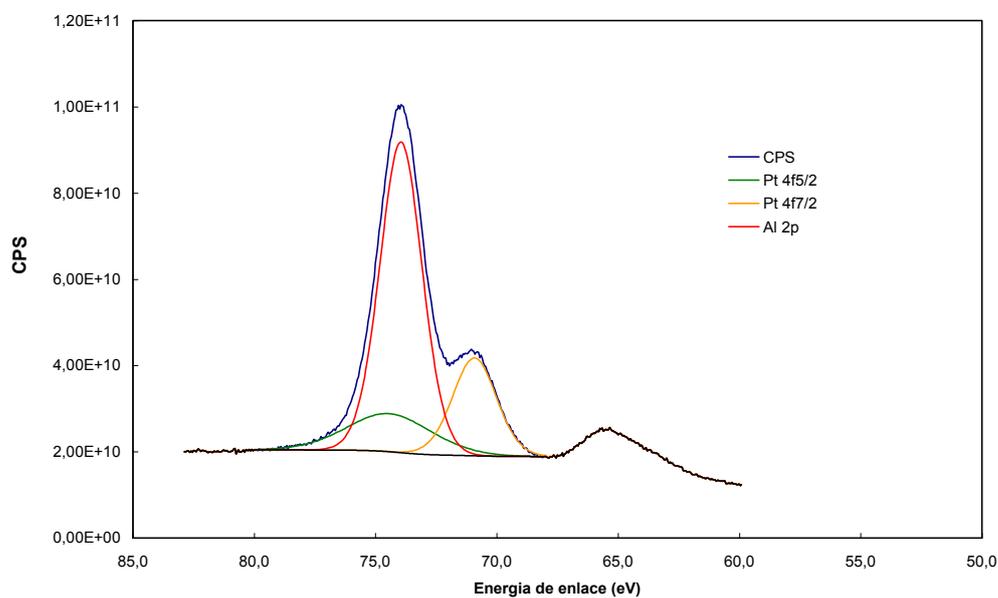


Figura AIII-11. Espectro XPS para los niveles 4 f_{7/2} y 4 f_{5/2} del Pt y 2p del Al para el catalizador PtNi/CZA fresco reducido

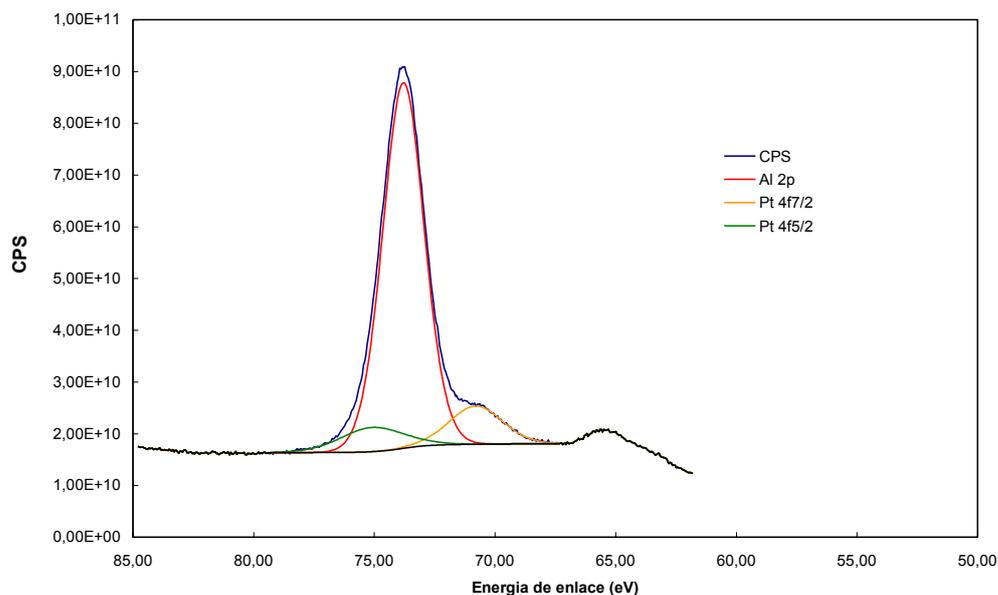


Figura AIII-12. Espectro XPS para los niveles $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ del Pt y $2p$ del Al para el catalizador PtNi/CZA usado 1 hora

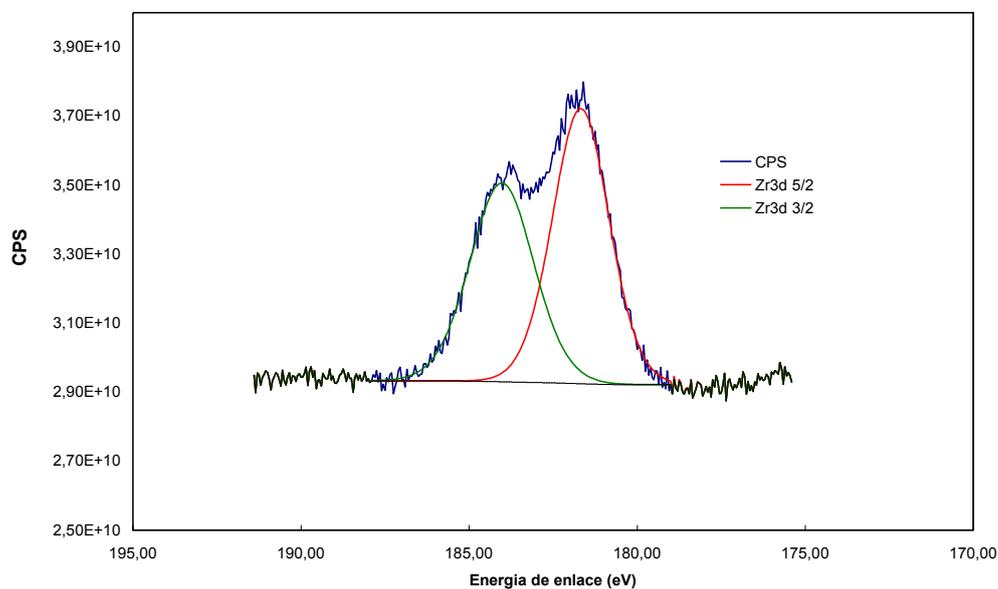


Figura AIII-13. Espectro XPS para los niveles $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Zr para el catalizador PtNi/CZA fresco

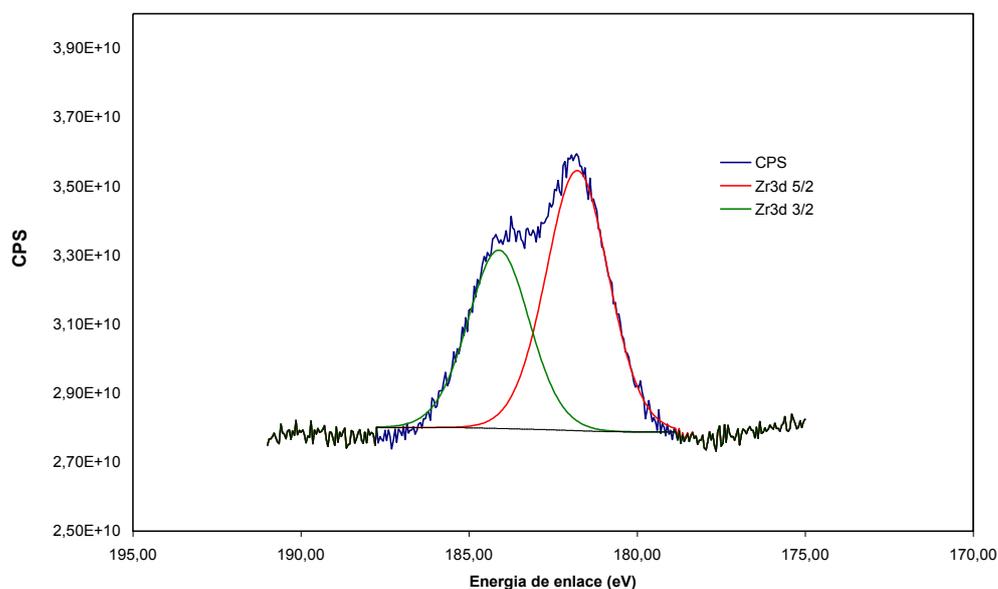


Figura AIII-14. Espectro XPS para los niveles $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Zr para el catalizador PtNi/CZA usado 1 hora

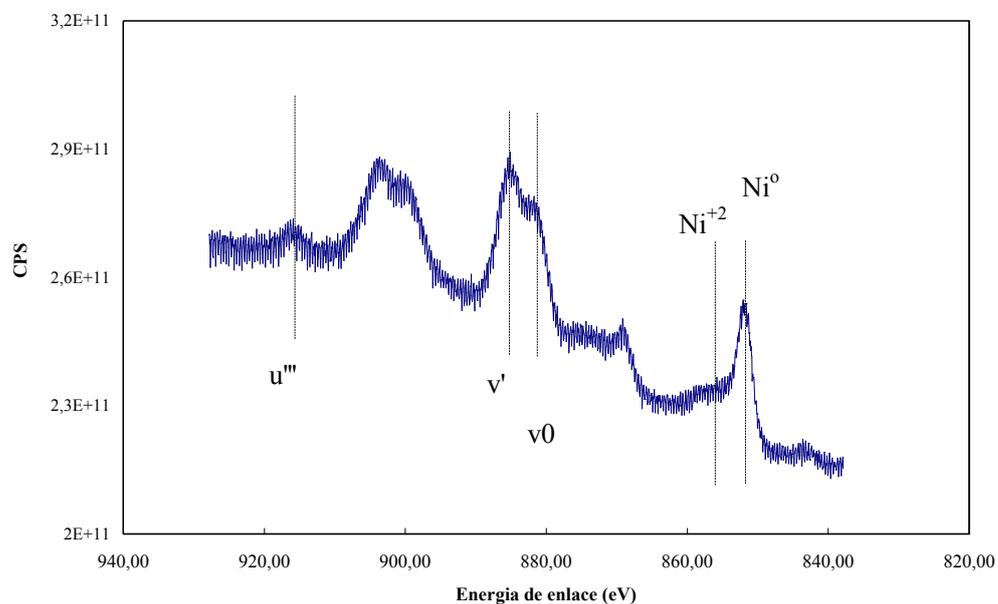


Figura AIII-15. Espectro XPS para los niveles $Ce\ 3d_{5/2}$ y $Ce\ 3d_{3/2}$ del Ce y para Ni $2p_{3/2}$ para el catalizador PtNi/CZA fresco (Ce^{+3} : v^0 y v' ; Ce^{+4} : u''')

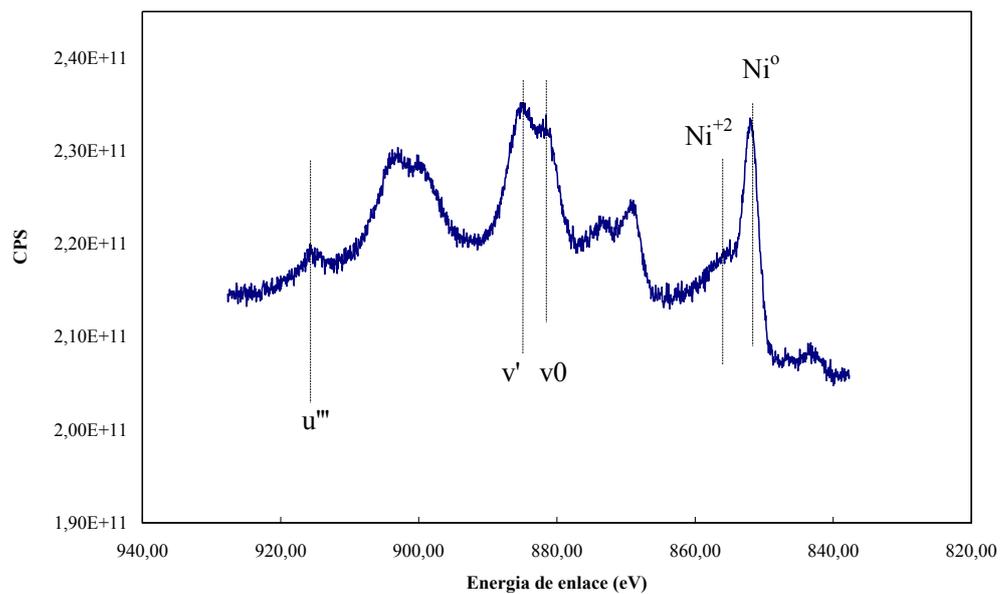


Figura AIII-16. Espectro XPS para los niveles $Ce\ 3d_{5/2}$ y $Ce\ 3d_{3/2}$ del Ce y para Ni $2p_{3/2}$ para el catalizador PtNi/CZA usado 1 hora (Ce^{+3} : v^0 y v' ; Ce^{+4} : u''')