

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE GLICEROL: UN  
SUBPRODUCTO DEL BIODIESEL MEDIANTE EL PROCESO DE  
REFORMADO CON VAPOR.**

(Autor)

**SERGIO ARMANDO OTERO CASTAÑEDA**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y  
QUÍMICA**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA**



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA**

**PAMPLONA, DICIEMBRE 10 DEL 2021**

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE GLICEROL: UN  
SUBPRODUCTO DEL BIODIESEL MEDIANTE EL PROCESO DE  
REFORMADO CON VAPOR.**

**(Autor) SERGIO ARMANDO OTERO CASTAÑEDA**

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**Director: JENIFFER KATERINE CARRILLO GÓMEZ**

Magister en Controles industriales

PhD (c). En Automática

PhD (c). Tecnologías para nanosistemas, bioingeniería y energía

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y  
QUÍMICA**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA**

**Pamplona, Diciembre 10 del 2021**

Dedicatoria

A Airon Gutierrez

*You were my best four years*

*I'll be summer sun for you forever*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todos aquellos que me brindaron la posibilidad de desarrollar este trabajo, a todas aquellas personas que me acompañaron, animaron en este arduo camino.

Quiero agradecer a mi familia, en especial a mi mamá, a mis amigos y a Taylor Swift, ya que gracias a ellos estoy en donde estoy en este momento, por brindarme su apoyo cuando más lo necesite. Quiero agradecer a mis profesores por brindarme enseñanzas y conocimientos que a lo largo de los años me han convertido en lo que soy hoy en día. También me gustaría agradecer a mi directora de proyectos por la dedicación y apoyo que brindó a este trabajo, por su respeto por mis propuestas e ideas y la percepción que me brindó.

Muchas gracias a todos.

## RESUMEN

La dependencia de la humanidad por los combustibles fósiles genera grandes problemas hacia el medioambiente. Las reservas mundiales de combustibles fósiles son limitadas, y desde hace algunas décadas las tecnologías que aprovechan las fuentes alternativas de energía, como la biomasa, aumentaron de manera notable. La producción actual de biocombustibles líquidos se encuentra en aumento, destacándose la producción de biodiesel que genera importantes volúmenes de glicerol. Ante la actual crisis energética, generada por el agotamiento de los combustibles fósiles, se aborda el problema de producir hidrógeno a partir de glicerol mediante el proceso de reformado con vapor de agua y se pretende contribuir a la solución de dos problemas, proporcionar una fuente de energía alternativa para la producción de hidrógeno como un vector energético y la limpieza del medio ambiente.

El propósito de este trabajo es llevar a cabo un estudio que permita alcanzar una conversión total de glicerol, maximizar la selectividad de productos en fase gas y minimizar la conversión a fase líquida. Es decir, obtener condiciones de operación óptimas y así llegar a describir las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso.

**Palabras clave:** Biomasa, combustibles fósiles, fuente de energía, vector energético.

## ABSTRACT

The dependence of humanity on fossil fuels generates big problems towards the environment. Global reserves of fossil fuels are limited, and for some decades technologies that take advantage of alternative sources of energy, such as biomass, have increased significantly. The current production of liquid biofuels is on the increase, highlighting the production of biodiesel that generates significant volumes of glycerol. In the face of the current energy crisis, caused by the depletion of fossil fuels, the problem of producing hydrogen from glycerol through the process of reforming with water vapour is addressed and is intended to contribute to the solution of two problems, provide an alternative energy source for the production of hydrogen as an energy carrier and the cleaning up of the environment.

The purpose of this work is to carry out a study to achieve a total glycerol conversion, maximize the selectivity of gas phase products and minimize the conversion to liquid phase. That is, to obtain optimal operating conditions and thus come to describe the chemical reactions that take place in the process.

**Keywords:** Biomass, fossil fuels, energy source, energy vector.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	5
ABSTRACT.....	6
1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. JUSTIFICACIÓN .....	14
3. OBJETIVOS .....	16
3.1 Objetivo general .....	16
3.2 Objetivos específicos.....	16
4. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	17
4.1 Biomasa.....	17
4.2 Productos químicos a partir de la biomasa.....	19
4.3 Rutas de producción de hidrógeno a partir de biomasa .....	23
4.4 Catalizador .....	29
4.4.1 Soportes.....	33
4.5 Producción de hidrógeno mediante reformado de glicerol con vapor de agua .....	34
4.5.1 Preparación de los catalizadores .....	37
4.5.1.1 Catalizadores para el reformado de glicerol con vapor .....	37
4.5.1.2 Catalizadores para la reacción Water Gas Shift. ....	38
4.5.2 Caracterización de los catalizadores .....	38
4.5.2.1 Determinación del área superficial específica .....	38
4.5.2.2 Determinación del contenido de Pt y de la dispersión metálica. ....	39
4.5.2.3 Medición de acidez y basicidad superficiales para los catalizadores empleados en la reacción de reformado con vapor.....	39
4.5.3 Influencia de la temperatura de reacción .....	40
4.5.4 Estudio del efecto de la naturaleza del soporte.....	43
4.5.5 Implementación de un sistema de reacción de doble lecho catalítico. ....	45

4.6	IMPACTOS.....	46
4.6.1	Impacto Científico .....	46
4.6.2	Impacto Tecnológico .....	46
4.6.3	Impacto Técnico.....	47
4.6.4	Impacto Ambiental.....	47
4.6.5	Impacto Social .....	48
5.	CONCLUSIONES.....	49
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Rendimiento de gases producidos por la biomasa .....	18
Tabla 2 Composición de diversos tipos de biomasa .....	18
Tabla 3 Compuestos identificados como moléculas base .....	20
Tabla 4 Propiedades de los compuestos químicos base .....	21
Tabla 5 Rutas de producción del hidrógeno a partir de biomasa .....	25
Tabla 6 Parámetros que afectan proceso de reformado de biomasa con vapor. ....	28
Tabla 7 Catalizadores y condiciones de funcionamiento utilizados para el reformado con vapor del glicerol. ....	30
Tabla 8 Resultados de conversión de glicerol y rendimiento de hidrógeno utilizando distintos catalizadores.....	32
Tabla 9 Superficie específica de soportes y catalizadores .....	38
Tabla 10 Contenido de Pt y dispersión metálica de los catalizadores .....	39
Tabla 11 Propiedades ácidas y básicas de catalizadores.....	40
Tabla 12 Estudio de la influencia de la temperatura empleando Pt/SiO <sub>2</sub> .....	41
Tabla 13 Resultados catalíticos empleando soportes de distinta naturaleza.....	43
Tabla 14 Conversiones de glicerol al inicio y al final de la reacción .....	44
Tabla 15 Conversión de CO en la reacción WGS sobre catalizadores basados en Pt en función del tiempo de reacción .....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa.....	24
Figura 2 Esquema del equipo de reacción para reformado de glicerol con vapor de agua.....	36
Figura 3 Influencia de la temperatura en la conversión total de glicerol en función del tiempo de reacción .....	41
Figura 4 Influencia de la temperatura en la conversión a productos gaseosos en función del tiempo de reacción .....	42

## GLOSARIO

**Absorción:** Es un proceso que consiste en la separación de uno o más componentes de un gas haciendo uso de un solvente líquido que permitirá crear una solución. (Significados, 2021)

**Adsorber:** Es un fenómeno de superficie en la cual un componente tiende a concentrarse en la interfase, o sea, entre una fase y otro de sustancias diferentes. (Significados, 2021)

**Catalizador:** Dicho de una sustancia que, en pequeña cantidad, incrementa la velocidad de una reacción química y se recupera sin cambios esenciales al final de la reacción. (Real Academia Española, 2021)

**Desorción:** Es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie. La desorción es la capacidad de una sustancia química para moverse con la fase móvil. Cuanto más se desorbe una sustancia química, es menos probable que se adsorba, por lo que, en lugar de adherirse a la fase estacionaria, la sustancia química se mueve hacia arriba con el frente del disolvente. (Sophivorus, 2021)

**Rendimiento:** Físicamente, el rendimiento representa cuánto se produjo del producto deseado con respecto a lo que se alimentó del reactivo. (StuDocu, 2021)

**Selectividad:** Físicamente, la selectividad representa cuánto se produjo del producto deseado con respecto a todo lo que reaccionó del reactivo. (StuDocu, 2021)

**Sinterizar:** Producir piezas de gran resistencia y dureza calentando, sin llegar a la temperatura de fusión. (Real Academia Española, 2021)

**Vector energético:** Se considera vector energético a las sustancias o dispositivos capaces de almacenar energía de tal manera que esta pueda ser liberada en otro lugar o momento posterior de forma controlada. Su principal diferencia con respecto a las fuentes de energía primarias es que se trata de sustancias o dispositivos en los que previamente se ha invertido para su elaboración una cantidad de energía mayor. (Benjumea Llorente, 2021)

# 1. INTRODUCCIÓN

La energía es un componente esencial de la actividad humana. La cantidad de energía producida en todo el mundo se ha duplicado desde 1971 y esta tendencia de crecimiento continuará en el futuro. De todas las fuentes de energía disponibles, los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) aportan el 81,3% de la energía total producida, mientras que las renovables (hidroelectricidad, residuos, biocombustibles y otras fuentes) aportan solo el 18,7%. (IEA, Key World Energy Statistics 2020, 2020)

Al igual que con la producción de energía, las emisiones de dióxido de carbono han aumentado gradualmente en los últimos años; Las medidas de mitigación del cambio climático se basan en dos enfoques diferentes: reducir las fuentes de dióxido de carbono (emisiones) y mejorar los depósitos de dióxido de carbono.

A pesar de los problemas de la generación de energía con los medios actuales, ésta sigue siendo esencial para el funcionamiento de la sociedad. El nivel de desarrollo de un país está vinculado a factores como su capacidad productiva de energía. Para hacer frente a los desafíos que plantea el cambio climático, la producción energética del futuro debe ser económica, accesible y sostenible. Económicamente, en términos del costo de los recursos energéticos o la tecnología necesarios para aprovecharlos; accesible, de modo que sea fácil de producir y distribuir; y sostenible, para satisfacer las necesidades de la humanidad de hoy sin comprometer las necesidades de las generaciones futuras. Por tanto, es necesario encontrar fuentes de energía alternativas que cumplan con estas tres características. Por lo cual, el hidrógeno entra en juego como una ruta alternativa a la producción energética. (Díez, 2017)

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y uno de los más abundantes en la Tierra. Forma parte de muchos compuestos químicos, como el agua y la mayoría de los compuestos orgánicos, así como del gas de hidrógeno molecular ( $H_2$ ). El hidrógeno tiene algunas características realmente especiales. Entre sus muchas ventajas se encuentra que produce vapor de agua cuando se oxida, por lo que es mucho menos contaminante que los combustibles fósiles porque no aumenta el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera. Tiene una alta velocidad de combustión y un alto índice de octanaje, y tampoco es tóxico ni forma ozono. (Shyamsundar Ayalur, Sushil, & Nourredine, 2012) Es por ello que el hidrógeno puede emplearse como combustible para el transporte, almacenarse para suministrar energía

durante picos de demanda o utilizarse como materia prima para la fabricación de productos químicos (IEA, Prospects For Hydrogen And Fuel Cells, 2005)

En esta investigación se ha estudiado la producción de hidrógeno mediante el proceso de reformado con vapor de agua utilizando como materia prima subproductos del procesado de la biomasa, en este caso el glicerol; proporcionando una fuente de energía alternativa utilizando el hidrógeno como un vector energético. Por ello, con el objetivo de obtener las condiciones óptimas de operación del proceso, se estudió el efecto que tiene la temperatura, el tiempo de reacción, el catalizador y la naturaleza del soporte sobre el rendimiento, selectividad, conversión y productividad del hidrógeno.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La gran dependencia de la humanidad con respecto a la utilización de combustibles fósiles para la generación de energía y productos de consumo, genera problemas cada vez más notables hacia el medioambiente, ya que su combustión genera cantidades importantes de compuestos altamente contaminantes como lo son: el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno. Estos componentes generan problemas de acidificación y modificación de la capa de ozono, lo que contribuye al debilitamiento del medio ambiente y al incremento en la temperatura global por el efecto invernadero, adicionalmente pueden afectar la salud humana, ya que son responsables de enfermedades respiratorias y cutáneas y también pueden afectar al sistema nervioso. (Hernández Soto, 2019)

En este escenario es necesario desarrollar energías alternativas cuyo origen provenga de recursos naturales renovables, para hacerlas económicamente competitivas e integrarlas gradualmente al sistema energético a largo plazo. Durante las últimas dos décadas, las tecnologías que utilizan fuentes de energía alternativas han aumentado significativamente debido a las preocupaciones hacia el medio ambiente y a que los precios de los combustibles fósiles son altamente volátiles. Gracias a todo ello, se ha incrementado en gran medida el uso de la biomasa como fuente de energía limpia y renovable, permitiendo obtener energía y diversos productos de alto valor añadido y/o energético de una manera más responsable con el medio ambiente. (Sanchez, 2015)

El hidrógeno es una alternativa potencial, porque se puede producir a partir de una variedad de materias primas y diferentes procesos. Además posee un muy alto poder calorífico por unidad de masa (122 kJ/g) comparado con otros combustibles. El hidrógeno también se emplea en una variedad de procesos de la industria química, como la síntesis de amoníaco, el refinado de petróleo y la reacción de Fischer Tropsch y como combustible se puede utilizar tanto en el transporte como en la generación estática de energía.

Cuando se consume hidrógeno para obtener energía, se libera agua sin generar otras emisiones. Por esta razón, se considera que el hidrógeno puede ser el vector energético del futuro. La mayor parte de la producción de hidrógeno en la actualidad se realiza a través de gas natural (48%), aceites pesados (30%) y carbón (17%). Solo una pequeña parte de la producción proviene de la electrólisis del agua (4%) o de los derivados de la biomasa (1%). Hay algunas

rutas para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos como reformado con vapor, oxidación parcial, reformado autotérmico y reformado con CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el reformado con vapor sigue siendo la ruta más dominante para convertir el gas natural como combustible fósil en hidrógeno. (Balat & Kirtay, 2010)

Una ruta alternativa para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de agua usando como materia prima alcoholes, polialcoholes e hidrocarburos, pero existe una desventaja y es que estos procesos necesitan de un aporte externo de energía para vaporizar los reactivos y la generación excesiva de dióxido de carbono, por ende, se ha planteado utilizar el glicerol que es el principal subproducto obtenido en la producción de biodiesel como materia prima. (Duarte, 2016) Sin embargo, en la actualidad existe un gran exceso de este producto en el mercado debido a la mayor producción de biodiesel en el mundo, por lo tanto, es importante encontrar usos alternativos para el glicerol. Una de esas alternativas es utilizar el glicerol como fuente de producción de hidrógeno, mediante un proceso catalítico de reformado con vapor, el cual es un nuevo método para la conversión de energía renovable y gracias al uso de catalizadores de bajo coste sintetizados sería ventajoso tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. (Dou, Song, Wang, Chen, & Xu, 2014)

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la producción de hidrógeno a partir de reformado de glicerol con vapor de agua empleando catalizadores de platino.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudiar el proceso de reformado con vapor de glicerina para la obtención de hidrogeno.
- Realizar una comparativa de los catalizadores utilizados en el proceso de reformado con vapor de glicerol para la producción de hidrógeno.
- Estudiar los métodos de preparación y caracterización de catalizadores a base de platino.
- Determinar el efecto de las condiciones de operación del sistema (presión, temperatura, tiempo de contacto, etc.) sobre la selectividad, conversión de reactivos, productividad de hidrógeno, composición de la fase gas obtenida entre otras.
- Analizar la evolución de los factores de actividad catalítica (rendimiento, selectividad, conversión) con respecto al tiempo de reacción.

## 4. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

### 4.1 BIOMASA

La biomasa se define como toda aquella materia orgánica que tiene origen en un proceso biológico (Kumar, Kumar, Baredar, & Shukla, 2015). Por otro lado, la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), utiliza la definición dada por la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para definir la biomasa como: cualquier material de origen biológico exceptuando aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. (Chocarro De la Fuente, 2014)

La biomasa, a través de varios procesos de transformación, se puede convertir en muchas formas diferentes de energía. Estos procesos tienen como objetivo utilizar materia orgánica como fuente de energía. Además, el uso de biomasa como materia prima representará una ventaja importante para los países no productores de petróleo, contribuyendo a reducir su dependencia energética, creando puestos de trabajo en industrias como la agrícola y forestal. (Hernández Soto, 2019)

Desafortunadamente, debido a la heterogeneidad de la biomasa en las estructuras anatómicas, físicas y químicas, el uso de biomasa como combustible tiene limitaciones. Desde un punto de vista físico, se caracteriza por una baja densidad, gran volumen, amplia higroscopicidad, difícil almacenamiento y alta tenacidad. En comparación con los combustibles fósiles, su composición química incluye una mayor proporción de hidrógeno, oxígeno y volátiles, así como menores cantidades de carbono y poder calorífico, en comparación con los combustibles fósiles. Aunque las limitaciones de la biomasa como fuente de energía pueden mejorarse mediante un pre tratamiento termoquímico. (Chyuan Ong, y otros, 2021)

La biomasa se compone principalmente por tres biopolímeros, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, que son sus componentes estructurales y representan alrededor del 90-95% del total de la biomasa. La proporción de cada uno de estos tres componentes varía según varios factores, entre ellos: el tipo de planta o su edad. La composición estructural de la biomasa influye especialmente en sus características energéticas, siendo las biomásas con mayor contenido de lignina las que aportan mayor poder calorífico. (White, 1987) Conforme aumenta la temperatura en el proceso, mayor es la liberación de gases condensables (compuestos líquidos) y no condensables (gases), debido a la competencia entre la carbonización y las reacciones de

desvolatilización. (Bustamante García, Carrillo Parra, & Prieto Ruíz, 2016) En la Tabla 1 se puede ver el rendimiento de gases producidos por la biomasa.

**Tabla 1 Rendimiento de gases producidos por la biomasa**

Componente	Rendimiento del gas producido (mmol/g biomasa)					
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Hemicelulosa	8,75	5,37	1,57	9,72	0,05	0,37
Celulosa	5,48	9,91	1,84	6,58	0,08	0,17
Lignina	20,84	8,46	3,98	7,81	0,03	0,42

Fuente: (Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007).

En la Tabla 2 se aprecian las composiciones de celulosa, hemicelulosa y lignina algunos tipos de biomasa, de las cuales de acuerdo a su porcentaje de composición de lignina, será tomada la biomasa para este estudio. A partir de la lignina se obtienen una amplia variedad de compuestos, los cuales son utilizados como compuestos base o reactivos de partida para la síntesis de productos químicos con alto valor agregado o combustibles entre los cuales se encuentra el H<sub>2</sub>, en el cual enfocaremos nuestra investigación.

**Tabla 2 Composición de diversos tipos de biomasa**

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Bagazo de caña <sup>a</sup>	35	25	23
Bambú <sup>b</sup>	62,3	14,4	13,01
Cascara de arroz <sup>c</sup>	42,2	18,47	19,4
Cascara de coco <sup>d</sup>	52,2	28,4	19,4
Coníferas <sup>e</sup>	40-44	20-32	25-35
Latifolia das <sup>e</sup>	40-44	15-35	18-25
Madera de abedul <sup>f</sup>	40	25,7	15,7
Madera de abeto <sup>g</sup>	37,1	25	35
Madera de eucalipto <sup>a</sup>	48	27	13
Madera de fagus <sup>h</sup>	40,9	34,4	24,8
Madera de sauce <sup>i</sup>	49,3	14,1	20
Paja de cebada <sup>a</sup>	40	28	20
Paja de trigo <sup>a</sup>	33	23	17

<b>Biomasa</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
Palma de aceite <sup>j</sup>	30,6	26	30,1
Rastrojo de maíz <sup>a</sup>	36	23	17
Residuos de banano <sup>d</sup>	31,4	35,3	33,3
Residuos de tabaco <sup>d</sup>	44,6	30,2	25,2

Fuente: <sup>a</sup> (Duarte, 2016); <sup>b</sup> (Chen, Liu, Juang, Tsai, & Zhuang, 2015); <sup>c</sup> (Abdullah, Yusup, Ahmad, Ramli, & Ismail, 2010); <sup>d</sup> (Montoya Arbeláez, 2014); <sup>e</sup> (Shah & Gardner, 2012); <sup>f</sup> (Mohan, Pittman, & Steele, 2006); <sup>g</sup> (Peng, Bi, Sokhansanj, & Lim, 2013); <sup>h</sup> (Septien, Valin, Dupont, Peyrot, & Salvador, 2012); <sup>i</sup> (Bridgeman, Jones, Shield, & Williams, 2008); <sup>j</sup> (Rojas Pérez, Piñeros Castro, & Velásquez Lozano, 2011)

Con base en en la información de la Tabla 1 y la Tabla 2, la biomasa que se estudia en este trabajo es la palma de aceite, ya que esta es económica, accesible y sostenible, además de que la industria de palma de aceite en Colombia, es la primera en producción en Latino América y cuarta a nivel mundial, genera cerca de 11,6 a 15,1% p de fibra prensada respecto a la carga inicial de los frutos procesados, este residuo presenta una estructura compleja compuesta de lignina, hemicelulosa y celulosa; haciéndolo susceptible de ser procesado para la obtención de diversos productos biotecnológicos de alto valor agregado como lo es el caso del biodiesel.

## **4.2 PRODUCTOS QUÍMICOS A PARTIR DE LA BIOMASA**

Un compuesto químico base es una molécula que se puede convertir en varios productos químicos intermedios o productos finales y, por lo tanto, puede dar lugar a una amplia gama de diferentes usos posteriores; cuando esta molécula se deriva de la biomasa es conocida como biocompuesto químico. Estos biocompuestos se pueden clasificar en dos tipos: 1) los que son químicamente idénticos a sus homólogos petroquímicos (directos) los cuales se puede utilizar inmediatamente en la infraestructura industrial actual y 2) los que son completamente nuevos y con características únicas, lo que da como resultado el desarrollo de nuevos productos. Los mercados más grandes para los biocompuestos químicos base son la producción de polímeros, lubricantes, disolventes y fármacos. (Chávez Sifontes, 2019)

En 2004, el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) publicó un informe en el que se establece un grupo de 14 compuestos derivados de biomasa que deben emplearse como

moléculas base para la producción de combustibles y productos químicos (Werpy & Petersen, 2004), los cuales se muestran en la Tabla 3

**Tabla 3 Compuestos identificados como moléculas base**

<b>Compuestos Base</b>
Ácido succínico, Ácido fumárico, Ácido málico
Ácido furano 2,5 dicarboxílico
Ácido 3-Hidroxipropanoico
Ácido Aspártico
Ácido Glucárico
Ácido Glutámico
Ácido Itacónico
Ácido Levulinico
3-Hidroxibutirolactona
Glicerol
Xilitol
Sorbitol

Fuente: (Werpy & Petersen, 2004)

Estos compuestos se caracterizan por tener muchos grupos funcionales (por ejemplo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, doble enlace, etc.) por lo que tienen una alta flexibilidad al ser sometidos a diferentes transformaciones químicas para obtener compuestos químicos con alto valor agregado. Al evaluar el potencial de cada uno de ellos para actuar como base química factores como la disponibilidad de mercado, los procesos conocidos, la economía, la viabilidad industrial y los riesgos involucrados, la ventaja que supone frente a competidores y la capacidad que poseen para actuar como una base en la producción de otros compuestos de importancia son de gran importancia y se tienen en cuenta.

Teniendo en cuenta los factores mencionados anteriormente, se pueden clasificar como los compuestos químicos base más óptimos para este trabajo al glicerol, xilitol y sorbitol, por lo tanto en la Tabla 4 se presentan algunas propiedades y características de estos compuestos, las cuales facilitarían el proceso de selección.

**Tabla 4 Propiedades de los compuestos químicos base**

	<b>Glicerol<sup>k</sup></b>	<b>Xilitol<sup>l</sup></b>	<b>Sorbitol<sup>m</sup></b>
<b>Masa Molar (g/mol)</b>	92,09	152,15	182,17
<b>Punto de fusión (K)</b>	291	365	361
<b>Punto de ebullición (K)</b>	563	489	569
<b>Obtención</b>	<p>El glicerol se puede producir utilizando diferentes procesos y materias primas. Por ejemplo, puede obtenerse por síntesis de propileno, por hidrólisis de aceite, o a partir la biomasa como subproducto de la producción de biodiesel. Se producen 100 kg de glicerol por tonelada de biodiesel.</p>	<p>El xilitol, que es útil como sustituto del azúcar, se produce a partir de productos naturales que contienen xilano; industrialmente, se produce por la hidrogenación catalítica de la xilosa.</p>	<p>El sorbitol se encuentra naturalmente en estado libre en gran variedad de frutas. Actualmente el método industrial más utilizado es por medio de hidrogenación catalítica de glucosa.</p>
<b>Usos</b>	<p>Es un compuesto muy utilizado en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica.</p>	<p>Posee un poder edulcorante similar a la sacarosa, debido a sus efectos beneficiosos, el xilitol se ha convertido en un edulcorante muy utilizado en todo el mundo (por ejemplo, en chicles, pastillas, dulces y pasta de dientes).</p>	<p>Tiene una capacidad edulcorante equivalente al 60% de la capacidad edulcorante de la sacarosa, es humectante y no cariogénico y por eso es empleado en alimentos. Además es utilizado en cremas para la piel, como un suplente para la glicerina, desodorantes, cremas para afeitar y otros productos cosméticos.</p>

	<b>Glicerol<sup>k</sup></b>	<b>Xilitol<sup>l</sup></b>	<b>Sorbitol<sup>m</sup></b>
<b>Potencial</b>	Debido al desarrollo de la industria del biodiesel en el mundo, existe un gran excedente de glicerol en el mercado, lo que reduce significativamente su costo, por ende la utilización económica de glicerol para la producción de compuestos con mayor valor agregado son de vital importancia para la sostenibilidad de la industria del biodiesel.	En el área de la salud se puede destacar su inclusión en las dietas y formulaciones destinadas a pacientes diabéticos.	El mayor potencial del sorbitol es como precursor de otros compuestos químicos de mayor valor, como la síntesis de Ácido L-ascórbico, síntesis de ácido láctico.  Por doble deshidratación de sorbitol se obtiene la isosorbida, que posee aplicaciones en cosméticos, biomedicina, y materiales poliméricos debido a su estructura molecular rígida y centros quirales.

Fuente: <sup>k</sup> (Nanda , Yuan , Qin, Poirier , & Chunbao , 2014); <sup>l</sup> (Worasit , y otros, 2015); <sup>m</sup> (Jun, Ji-biao, Shu-Bin, & Ying, 2013)

De acuerdo a la Tabla 4, el compuesto químico base recomendable para este estudio fue el glicerol, debido a que el glicerol se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente mientras xilitol y sorbitol son sólidos a la misma temperatura, además que el glicerol tiene el potencial de ser un compuesto químico base extremadamente versátil dentro de la biorrefinería. El glicerol es actualmente un artículo comercial muy reconocido con una producción mundial anual de 500 – 750 x10<sup>3</sup> toneladas. El glicerol se produce en dos formas: glicerol natural, como subproducto de las industrias oleoquímica y biodiesel, y glicerol sintético, a partir de propileno. Casi todo el glicerol crudo se refina antes de su uso final. Aunque se han desarrollado muchos usos para el glicerol, la mayoría de los mercados de productos son actualmente pequeños y fragmentados, lo que refleja su precio relativamente alto. Sin embargo, el desarrollo de un mercado de biodiesel podría tener un gran impacto en la disponibilidad y el uso de glicerol. Dado que el glicerol es un coproducto clave de la fabricación de biodiesel, el aumento del uso

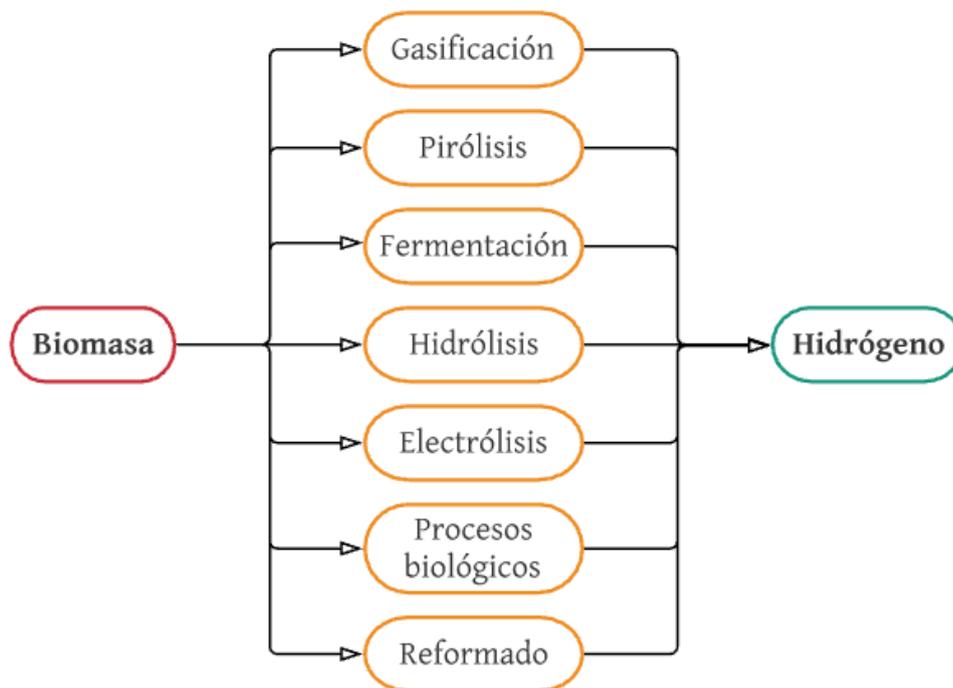
de biodiesel conducirá a una disponibilidad de glicerol mucho mayor y a un menor costo, consecuentemente el glicerol puede convertirse en un componente importante para la biorrefinería. Pequeños aumentos en el consumo de ácidos grasos para combustibles y productos pueden aumentar significativamente la producción mundial de glicerol. Adicionalmente el glicerol es un compuesto biodegradable, comestible y no tóxico, proporcionará importantes beneficios ambientales a los nuevos productos de la plataforma. El glicerol de menor costo podría abrir mercados importantes en polímeros, éteres y otros compuestos. Además cabe destacar que la tecnología desarrollada para el glicerol tendría amplias aplicaciones transversales en toda la biorrefinería como por ejemplo: el glicerol es estructuralmente análogo a los azúcares, los procesos de conversión desarrollados para el glicerol también serían aplicables a glucosa, xilosa, etc., de bajo costo, aumentando enormemente la diversidad de la biorrefinería. Por lo cual podemos concluir que el glicerol ofrece una gran cantidad de oportunidades para la producción química y junto con su bajo costo, podría convertirse en uno de los componentes básicos más importantes para la biorrefinería. (Werpy & Petersen, 2004)

#### **4.3 RUTAS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA**

El hidrógeno forma parte de compuestos tales como hidrocarburos, agua, alcoholes, etc. Para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos, la intervención energética para la ruptura de estas moléculas es inevitable. Posteriormente, durante el consumo de hidrógeno para producir energía, se libera agua, siendo esta su única emisión. Por ello, se puede considerar al hidrógeno como el vector energético del futuro y su uso es una opción muy interesante para reducir las emisiones ambientales.

Actualmente, alrededor del 96% de la producción mundial de hidrógeno industrial se obtiene a partir de materias primas fósiles, principalmente por reformado de combustibles fósiles con vapor de agua. (Duarte, 2016) La mayor parte del hidrógeno generado se consume en el mismo lugar de producción y solo una pequeña fracción se utiliza para la producción de energía. Los métodos de producción de hidrógeno se pueden clasificar según el tipo de energía utilizada, en termoquímicos, electroquímicos y biológicos; solo las rutas termoquímicas y biológicas son válidas para obtener hidrógeno a partir de biomasa. (Díez, 2017)

La obtención de hidrógeno desde biomasa lignocelulósica (o de otra naturaleza sin utilidad para la alimentación), tiene un indiscutible interés para su implantación inmediata, por su pequeña contribución a la emisión de CO<sub>2</sub>, disponibilidad universal de la biomasa, integración con la explotación de recursos naturales y contribución a una economía social y sostenible. En consecuencia, el desarrollo tecnológico de las diferentes rutas de obtención de hidrógeno desde biomasa ha merecido una notable atención. (Chocarro De la Fuente, 2014) En la Figura 1 se muestra un esquema de las rutas de producción de hidrógeno a partir de biomasa, junto con una descripción de las mismas presentada en la Tabla 5.



**Figura 1 Rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa.**

Fuente: Elaboración propia

**Tabla 5 Rutas de producción del hidrógeno a partir de biomasa**

Proceso	Descripción
Gasificación <sup>a n</sup>	<p>Se denomina gasificación a un conjunto de reacciones termoquímicas que se produce en un ambiente pobre en oxígeno, y que da como resultado la transformación de la biomasa en un gas constituido principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono y metano. Este metano se transforma en hidrógeno y dióxido de carbono. La gasificación de biomasa es actualmente uno de los métodos más estudiados para la producción de hidrógeno a partir de una fuente renovable. Además, los desechos agrícolas se pueden utilizar como biomasa para el tratamiento, lo que reduce los costos de producción. Su principal desventaja es el requisito de alta temperatura (900-1100 K).</p>
Pirolisis <sup>a</sup>	<p>La pirólisis es el calentamiento de un material orgánico, como la biomasa, en ausencia de oxígeno para obtener combustibles líquidos. La pirólisis de biomasa se realiza generalmente a 500° C o más, proporcionando suficiente calor para deconstruir los biopolímeros fuertes. Debido a que no hay oxígeno presente, no se produce la combustión, los compuestos orgánicos se descomponen en gases, compuestos oxigenados condensables y un residuo carbonoso llamado coque. Las desventajas de este método son el bajo poder calorífico de la mezcla de gases generada y la gran proporción de biomasa que se pierde por carbonización.</p>
Fermentación <sup>a o</sup>	<p>La fermentación es un catabolismo anaerobio de un compuesto orgánico donde el compuesto actúa tanto de donador como de aceptor de electrones y el ATP se produce por fosforilación. Existen diferentes microorganismos que llevan a cabo la fermentación (Los fotoautótrofos son aquellos microorganismos que pueden realizar su metabolismo a partir de carbono inorgánico en presencia de luz, por otro lado los foto heterótrofos requieren de carbono orgánico en presencia de luz para que lleven a cabo su metabolismo).</p>
	<p><i>Fermentación luminosa.</i> Se basa en la capacidad de algunas bacterias foto-heterotróficas para convertir los ácidos orgánicos (acético, láctico y butírico) en hidrógeno y dióxido de carbono, en condiciones anaerobias y en presencia de luz. En este proceso interviene la hidrogenasa, la cual compite por el hidrógeno disponible en el medio reduciendo la actividad de la nitrogenasa al quedar sin sustrato. Las bacterias fotosintéticas pueden convertir los compuestos del gas de síntesis en biocombustibles siguiendo rutas energéticamente favorables.</p>

Proceso	Descripción
	<p><i>Fermentación oscura.</i> Se trata en la obtención de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos en ausencia de luz mediante la acción de un grupo de bacterias que son sensibles o completamente inhibidas por el oxígeno. Los carbohidratos son los sustratos preferidos para la generación de hidrógeno y el rendimiento obtenido dependerá de la ruta metabólica efectuada por el microorganismo y los productos finales.</p>
Hidrólisis <sup>a</sup>	<p>La hidrólisis implica la reacción de una sustancia química orgánica con agua para formar dos o más sustancias nuevas y, por lo general, significa la ruptura de enlaces químicos mediante la adición de agua. La hidrólisis puede considerarse lo contrario de una reacción de condensación, en la que dos moléculas se combinan entre sí, produciendo agua como uno de los productos. A través de estas reacciones, el reactivo es convertido catalíticamente en hidrógeno y dióxido de carbono con formación de pequeñas cantidades de monóxido de carbono, metano, otros hidrocarburos y especies oxigenadas. Estas rutas se utilizan en la fabricación de alcoholes (por ejemplo, etanol), glicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol) y óxido de propileno.</p>
Electrólisis <sup>a</sup>	<p>La electrólisis se basa en un proceso por el cual se pasa corriente eléctrica a través de una sustancia para efectuar un cambio químico. La electrólisis es una opción prometedora para la producción de hidrógeno libre de carbono a partir de recursos renovables y nucleares. En este proceso se utiliza electricidad para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno, teniendo lugar en una unidad llamada electrolizador. Este proceso es el más adecuado en términos medioambientales, ya que no produce emisiones de dióxido de carbono. No obstante, dependiendo de la forma de generación de la electricidad necesaria para producir la electrólisis, se podría contribuir al calentamiento global por emisión de dióxido de carbono. La principal desventaja de esta tecnología es el precio elevado de la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo la electrólisis.</p>

Proceso	Descripción
Reformado <sup>a</sup>	Este es una técnica de conversión catalítica de compuestos oxigenados derivados de biomasa a temperatura moderada en presencia de vapor de agua para obtener una mezcla gaseosa compuesta de hidrógeno, monóxido de carbono y una cantidad relativamente pequeña de dióxido de carbono y otros productos formados en reacciones secundarias. Las materias primas más empleadas para este proceso son alcoholes, polialcoholes, hidrocarburos, etc. Las principales desventajas de este proceso son: la necesidad de un aporte externo de energía para la vaporización de los reactivos y la generación de dióxido de carbono que contribuye al efecto invernadero y al calentamiento global lo cual puede mejorarse si se utilizan como materias primas compuestos derivados de biomasa que permitan el reciclado de dicho dióxido de carbono.
Procesos biológicos <sup>o</sup>	<i>Biofotólisis directa.</i> Se refiere a la conversión de agua y energía solar a hidrógeno y oxígeno, usando microorganismos, comúnmente micro algas.
	<i>Biofotólisis indirecta.</i> La producción de hidrógeno se puede llevar a cabo a partir de la disociación de la molécula de agua, utilizando la energía solar, mediante el transporte de electrones a través del aparato fotosintético. Los microorganismos capaces de producir hidrógeno por este método son los fotoautótrofos.

Fuente: <sup>a</sup> (Duarte, 2016); <sup>n</sup> (Bolaños Badía, 2005); <sup>o</sup> (García Solares , 2008)

La ruta de producción más óptima de acuerdo a la Tabla 5 es el proceso de reformado, ya que este es un proceso de producción de conversión catalítica de compuestos oxigenados derivados de biomasa a temperatura moderada, de bajo coste, donde el combustible puede ser utilizado directamente y cuyas desventajas son la necesidad de un aporte externo de energía para la vaporización de los reactivos y la generación de dióxido de carbono que contribuye al efecto invernadero y al calentamiento global, siendo esta mitigada gracias al uso del glicerol proveniente como subproducto del biodiesel permitiendo el reciclado de este. Adicionalmente en la Tabla 6 (Orozco Salazar, 2017) se muestran los parámetros que afectan el proceso de reformado de biomasa con vapor. Por otra parte los demás procesos se ven descartados debido que el proceso de gasificación compite con la producción de combustibles sintéticos además de que el hidrógeno producido contiene muchas impurezas, por lo que tiene requiere de tratamientos posteriores para su uso, además que produce más emisiones de dióxido de carbono

que el proceso de reformado; en el caso del proceso de electrólisis el precio de la electricidad incide fuertemente en el coste del hidrógeno producido, finalmente el proceso de fermentación y los procesos biológicos poseen bajas tasas de producción de hidrógeno debido que los organismos más adecuados aún no han sido encontrados.

**Tabla 6 Parámetros que afectan proceso de reformado de biomasa con vapor.**

<b>Parámetro</b>	<b>Descripción</b>	<b>Efecto</b>
Tipo de biomasa	Diferentes plantas, especias, residuos.	La composición del producto depende de la naturaleza de la biomasa usada.
Tamaño de partícula de alimentación	Dimensión de las partículas de biomasa.	El tamaño en la alimentación influye las condiciones de transferencia de masa y calor, las cuales afectan la composición y los constituyentes del gas producido.
Temperatura del proceso	La temperatura de gasificación se considera después de la zona de pirólisis.	Bajas temperaturas favorecen la producción de metano y coque.
Relación vapor/biomasa	Masa de vapor/masa de biomasa.	Bajos S/B favorecen la producción de metano y coque. Altos S/B favorece la producción de gas de síntesis.
Presión del proceso	La gasificación ocurre a presión constante en el gasificador.	El equilibrio químico indica que la gasificación se favorece a bajas presiones y altas temperaturas.
Catalizador	Pequeña cantidad de materiales agregados al proceso para aumentar la velocidad de reacción.	El proceso sin catalizador tiene una baja producción de gas y la formación de alquitrán.
Relación absorbente/biomasa	Materiales agregados en pequeñas cantidades para adsorber CO <sub>2</sub> generado durante el proceso.	Al remover el CO <sub>2</sub> aumenta la producción de gas de síntesis.

Fuente: (Orozco Salazar, 2017)

#### 4.4 CATALIZADOR

La elección de un buen catalizador es extremadamente importante para una producción de hidrógeno altamente eficiente. Para que un catalizador se considere adecuado debe promover la rotura de los enlaces C-C y C-H, desfavorecer tanto la ruptura de enlaces C-O como las reacciones de formación de coque. (Díez, 2017)

La eficacia del catalizador y su selectividad están gobernadas por múltiples aspectos (Por ello es muy importante su elección y diseño. Los parámetros más importantes a la hora del diseño son la fase activa, el soporte y las características que se desea que tenga como son basicidad, textura, dispersión de fase metálica, etc.).

La fase activa es el primer componente básico de cualquier catalizador y marca su actividad catalítica, ya que su mera presencia puede afectar la reacción, bajo las condiciones establecidas. Dicha fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. Una de las limitaciones de la mayoría de las fases activas es que son muy "débiles", son sensibles a los cambios de temperatura; Esto crea la necesidad de un segundo elemento para dispersar la fase activa, estabilizarla y / o darle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es el sustrato sobre el que se coloca la fase activa y su función puede vincularse tanto a la optimización de las propiedades catalíticas como a la mejora de las propiedades mecánicas. La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área de superficie específica es generalmente alta. Esto significa que la fase activa se puede dispersar en un área más grande, dando como resultado una región de reacción más grande. Los soportes también proporcionan resistencia mecánica de fase activa (que es esencial cuando se opera con flujos elevados) y térmica (ideal al operar a altas temperaturas).

La mayor parte de los metales no cumplen todos los criterios establecidos para un buen catalizador, varios metales de transición soportados han sido empleados como catalizadores en el reformado de glicerol con vapor de agua para producir gas de síntesis (mezcla H<sub>2</sub>/CO) o hidrógeno, entre los más estudiados se encuentran el paladio, cobalto, platino, rodio, níquel y rutenio, siendo principalmente el platino y el paladio potencialmente los más aptos para este proceso.

Los catalizadores de cobalto y níquel poseen la capacidad de producir hidrógeno por reformado de glicerol con vapor de agua de forma más selectiva que otros metales no nobles, siendo las altas temperaturas a las que deben realizarse la reacción (entre 673 y 900 K), la formación de cantidades significativas de CO y metano las principales desventajas del uso de catalizadores

basados en níquel, además de la rápida desactivación del catalizador por la formación de coque lo que crea la necesidad de regenerar el catalizador periódicamente. La ventaja más importante que presenta el níquel es su bajo costo en comparación con otros metales nobles que poseen mayor efectividad.

Tanto el platino como otros metales del grupo VIII (iridio, paladio, rutenio) tienen propiedades catalíticas que son efectivas para romper los enlaces C-C mientras promueven la conversión del monóxido de carbono formado. Estas características permiten que estos metales produzcan hidrógeno mediante la regeneración de compuestos oxigenados derivados de la biomasa. El platino es el metal noble más estudiado en la conversión de compuestos oxigenados, ya que generalmente es más estable y activo que los catalizadores basados en metales no-nobles para la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua. (Duarte, 2016) En la Tabla 7 (Sushil, Sandun D., & Agus, 2009) y la Tabla 8 (Fasolini, Cespi, Tabanelli, Cucciniello, & Cavani, 2019) se muestra una lista comparativa de catalizadores y parámetros operativos así como resultados de conversión de glicerol y rendimiento de hidrógeno obtenidos en otros estudios en la producción de hidrógeno a partir de glicerol usando el proceso de reformado con vapor de agua.

**Tabla 7 Catalizadores y condiciones de funcionamiento utilizados para el reformado con vapor del glicerol.**

<b>Catalizadores</b>	<b>Parámetros de operación</b>	<b>Observaciones</b>
Ir/CeO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> , Co/CeO <sub>2</sub>	Temperatura: 400-550°C; masa del catalizador: 200 mg; diámetro de partícula: 40-60 mallas.	Ir/CeO <sub>2</sub> dio una selectividad de hidrógeno y conversión de glicerol de 85% y 100% respectivamente a 400°C.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportados en metales del grupo VIII - X	Temperatura 500-600°C; relación molar de vapor a carbono (S/C) = 3,3; presión atmosférica.	Se logró una conversión completa de glicerol usando Ru/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 600°C obteniendo un rendimiento de hidrógeno fue 82,8%.
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura 850°C; relación molar de vapor a carbono (S/C) = 2,1.	El rendimiento de hidrógeno de 23,6 g/100 g de glicerol (77% de rendimiento estequiométricos).

<b>Catalizadores</b>	<b>Parámetros de operación</b>	<b>Observaciones</b>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Flujo de alimentación = 0,15-0,5 mL/min; temperatura 600-900°C; relación molar vapor/carbono (S/C) = 1/3-3.	Aproximadamente el 80% de la selectividad del hidrógeno se obtuvo con Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mientras que la selectividad fue del 71% con Rh/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a una temperatura de 900°C y un flujo de alimentación de 0,15 mL/min.
Ni/MgO, Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/TiO <sub>2</sub>	Flujo de alimentación = 0,5-0,7 mL/min; temperatura 550-650°C; relación molar vapor/carbono (S/C) = 2-4; carga de catalizador = 0,75-1,5 g (Ni 9,6 – 12,7 % en peso).	Se descubrió que Ni/CeO <sub>2</sub> es el catalizador de mejor rendimiento en comparación con Ni/MgO y Ni/TiO <sub>2</sub> en las condiciones experimentales. Ni/CeO <sub>2</sub> dio la máxima selectividad de hidrógeno de 74,7 % a una relación S/C de 4, temperatura de 600°C y un caudal de alimentación de 0,5 mL/min en comparación con Ni/MgO (38,6%) y Ni/TiO <sub>2</sub> (28,3%) en condiciones similares.
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura 880°C; 0,12 mol/min de flujo de glicerol por kg de catalizador y S/C = 2,5.	Selectividad de hidrógeno del 70% y conversión de glicerol a gas 100%.
Pt soportado en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , MgO/ZrO <sub>2</sub> y carbono.	Temperatura = 350°C; presión de 1 bar con alimentación acuosa de glicerol (30% en peso) sobre catalizadores de Pt soportados en óxido o catalizador de Pt/C y un caudal de alimentación de 0,32 cm <sup>3</sup> /min. El catalizador de Pt/C se probó a diversas velocidades de alimentación y temperaturas. Otros catalizadores probados fueron Pt-Ru y Pt-Re.	Los catalizadores de Pt/C mostraron un rendimiento superior. A 400°C y presión = 1 bar, se logró una conversión de glicerol del 100% a una velocidad de alimentación de 0,32 cm <sup>3</sup> /min.
Pd/Ni/Cu/K soportado con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura 550-850°C; y S/C = 3.0.	El rendimiento de hidrógeno fue del 42% a 850°C.
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificado con Mg, Ce, La, Zr	Temperatura 600°C; concentración de glicerol = 1% en peso.	Se logró una conversión del 100% con todos los catalizadores. El catalizador promovido con Zr mostró la mayor selectividad de H <sub>2</sub> similar a los valores de equilibrio.

Fuente: Tabla tomada de (Sushil, Sandun D., & Agus, 2009)

**Tabla 8 Resultados de conversión de glicerol y rendimiento de hidrógeno utilizando distintos catalizadores**

Catalizador	Temperatura [°C]	Conversión	Rendimiento de H <sub>2</sub>	Conversión a Gas
Pt (5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	84	41	14,1
Ni (65%)/ SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	76	/	48
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	93	/	53
PtNiAl	230	97	/	58
Pt (3%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	45	83	/
Pt(3%)Re(3%)/C	225	88,7	24,5	58,5
Pt(7%)/CMK-9	260	/	98,7	94,7
Pt(5%)Ni (1,5:1)/CNT	230	81,2	/	15,3
Pt/AC	230	/	69,6	17,2
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225	36	32	/
Pt (1%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	250	29	81	/
Pt(3%)Ce(3%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	95	80	85
Pt(1%)Ni(6%)Ce(3%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	96	96	94
PtRh/MgO	250	62	97	52
Pt/MgO	225	/	28	48
Cu/MgO	200	55	/	/
Pt/Mg(Al)O	225	/	64	/
Pt/TiO <sub>2</sub>	225	/	27	14,8

Fuente: Tabla tomada de (Fasolini, Cespi, Tabanelli, Cucciniello, & Cavani, 2019)

Si bien tanto el platino como el paladio y el níquel muestran niveles de conversión altos, sólo el paladio y el platino presentan selectividad relativamente alta hacia el hidrógeno. El níquel, rodio y rutenio son más selectivos a la formación de alcanos que es una reacción que consume hidrógeno. El rodio y el rutenio son los metales más activos, también exhiben una tasa de formación de carbono mucho más baja que el níquel y ligeramente más baja que el platino y el paladio. Sin embargo, la rareza de estos metales y, por tanto, su elevado coste, hacen del níquel la fase activa más interesante y, por tanto, la más estudiada para aplicaciones a gran escala. Además, al elegir un diseño de catalizador que minimice la formación de depósitos de carbono, un factor importante a considerar es el contenido de carga metálica. Normalmente, para los metales iridio, paladio, rutenio, platino y rodio, se requieren cargas metálicas inferiores en comparación con los catalizadores de cobalto y níquel porque interactúan menos con el soporte.

(Serrano Lotina, 2012) En este trabajo se estudiará el reformado de glicerol con vapor de agua, para la producción de hidrógeno, sobre catalizadores basados en Platino ya que es el metal más selectivo y activo en el reformado con vapor de agua de glicerol y etilenglicol, debido a su capacidad para romper los enlaces C-C, por otra parte, el metal noble se soporta sobre materiales como el titanio, el aluminio, entre otros ya que el soporte juega un papel importante en el rendimiento catalítico de reformado con vapor, lo que le confiere al Platino una buena estabilidad química y mecánica para su uso como catalizador, además de permitir una buena dispersión del metal.

#### **4.4.1 Soportes**

En la catálisis heterogénea, los fenómenos superficiales, especialmente la adsorción, son de particular importancia. Por esta razón, los catalizadores heterogéneos deben tener grandes superficies específicas y estabilidad térmica y mecánica para asegurar una dispersión buena y estable de la fase activa. Estas propiedades, así como los cambios en las propiedades ácido-base impartidas por el soporte, también afectan la actividad catalítica del metal.

El soporte catalítico es la matriz sobre la que se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte del catalizador debe ser poroso y tener una superficie específica elevada y así poder dispersar la fase activa. Además, el soporte debe tener gran resistencia mecánica, química y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción.

Existen gran variedad de estudios sobre diversos soportes, siendo los más comunes: MgO, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, C, y zeolitas. El efecto del soporte sobre la estabilidad y actividad de un catalizador puede variar de una fase metálica a otra. Pero, en otros casos el soporte juega un papel crítico, no sólo en la actividad catalítica, sino en la resistencia del catalizador a la desactivación. (Serrano Lotina, 2012)

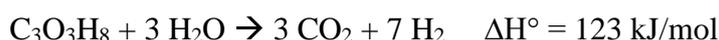
Los catalizadores soportados sobre óxidos se muestran más apropiados cuando se quiere producir hidrógeno selectivamente. A su vez, los soportes con mayor acidez involucran una mayor formación de productos en la fase condensada, teniendo como consecuencia disminución de la producción de hidrógeno, a la vez que se favorece la generación de depósitos carbonosos los cuales son responsables de la desactivación del catalizador. (Duarte, 2016)

#### 4.5 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE GLICEROL CON VAPOR DE AGUA

El reformado con vapor es la tecnología más utilizada para la producción de hidrógeno en la industria química. El reformado de polioles para producir hidrógeno con vapor es un proceso endotérmico. El alto consumo de energía, debido a la necesidad de vaporizar el agua y el uso de temperaturas relativamente altas, son los principales inconvenientes de esta tecnología. Por otro lado, este proceso presenta ventajas sobre otros procesos de reformado, como el reformado en fase líquida, ya que permite obtener altas concentraciones de hidrógeno con alta conversión de sustrato a baja presión.

En el caso del reformado de glicerol con vapor de agua, estudios termodinámicos realizados concluyeron que empleando presiones bajas, temperaturas altas, y relaciones altas de agua/glicerol, la producción de hidrógeno se ve favorecida. Específicamente, las condiciones que mejor se ajustan a la producción de hidrógeno a partir de glicerol son: presión atmosférica, temperaturas en un rango de 925 y 975 K, y una relación agua/glicerol de 9 a 12. Trabajando en estas condiciones, la formación de carbón (coque) se encuentra termodinámicamente inhibida y se minimiza la producción de metano. No obstante, los compuestos oxigenados derivados de la biomasa poseen generalmente estabilidades térmicas bajas, debido a sus altos contenidos de oxígeno, provocando que el proceso no se pueda ejecutar a elevadas temperaturas. Por tanto, la capacidad de realizar de forma eficaz el reformado con vapor de agua a temperaturas inferiores a las correspondientes a la descomposición de materias primas oxigenadas obtenidas a partir de biomasa es un gran desafío. Por otro lado, trabajando a temperaturas moderadas (550-650 K) las reacciones indeseadas que llevan a la formación de coque y que son la causa principal de desactivación de los catalizadores se desfavorecen.

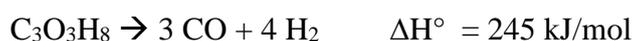
Según la estequiometría, en el proceso global de reformado de glicerol con vapor de agua se hace reaccionar una molécula de glicerol con tres moléculas de agua produciéndose tres moléculas de dióxido de carbono y siete moléculas de hidrógeno, según la Reacción 1:



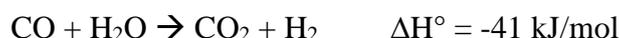
##### Reacción 1

Esta reacción se ejecuta en un reactor de lecho fijo el cual trabaja a presión atmosférica; esta reacción es el resultado de dos etapas consecutivas: la primera etapa corresponde a la descomposición del glicerol, reacción endotérmica en la cual a partir una molécula de glicerol

se producen tres moléculas de monóxido de carbono y cuatro de hidrógeno (Reacción 2); y en la segunda etapa el CO formado reacciona con agua para formar dióxido de carbono y más hidrógeno, mediante la reacción Water Gas Shift, (WGS) la cual es levemente exotérmica (Reacción 3). Esta reacción es de gran importancia, ya que, elimina el monóxido de carbono el cual es un contaminante y además produce hidrógeno adicional:



**Reacción 2**



**Reacción 3**

Adicionalmente se pueden llevar a cabo otras reacciones, como lo son las metanaciones de monóxido de carbono y dióxido de carbono (Reacción 4 y Reacción 5 respectivamente):

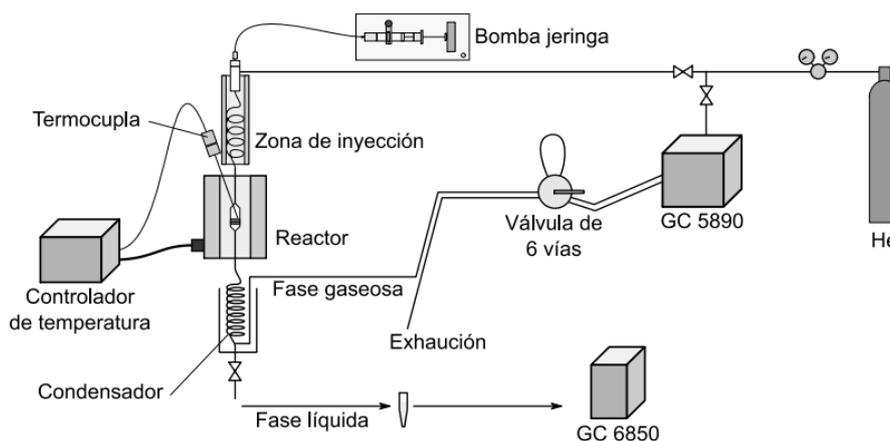


**Reacción 4**



**Reacción 5**

En nuestro caso estas reacciones son indeseables ya que consumen hidrógeno siendo este el producto de interés. Del mismo modo pueden ocurrir otras reacciones tales como deshidrogenaciones, deshidrataciones, etc. las cuales producen productos intermedios, que en su mayoría son compuestos condensables y son los principales causantes de la formación de coque. En cuanto al glicerol, este puede reaccionar por medio de dos rutas principales, una hacia productos líquidos indeseables y otra hacia productos gaseosos que es el que nos interesa favorecer. Ésta es la razón por la que las condiciones de funcionamiento del catalizador y del reactor son tan importantes y deben elegirse con cuidado. En la Figura 2 se muestra el equipo de reacción empleado, un reactor de lecho fijo con flujo continuo de He. (Duarte, 2016)



**Figura 2 Esquema del equipo de reacción para reformado de glicerol con vapor de agua**

Fuente: (Duarte, 2016)

En la Figura 2 se puede apreciar que para suministrar el gas al reactor, el mecanismo cuenta con una válvula de tres vías por donde pasará el gas al reactor según sea necesario, el flujo de cada gas es controlado por medio de controlador de flujo másico. Mientras tanto, la solución acuosa de glicerol se suministra mediante una bomba jeringa, la solución se hace circular por un vaporizador calefaccionado externamente, esto con la finalidad de que la solución llegue en fase gas a la zona de reacción. Durante la reacción, la alimentación se diluye en una corriente de Helio para finalmente llega al reactor.

El reactor se instala en un horno que puede alcanzar la temperatura apropiada durante el pre tratamiento o la reacción. La temperatura del horno es regulada por medio de un controlador programable y una termocupla tipo K. En la salida del reactor, se hace circular la mezcla a través de un intercambiador de calor el cual es enfriado externamente con hielo, ocasionando la condensación del agua, el reactivo sin reaccionar y los productos de reacción condensables, mientras que los productos que no son condensables permanecen en la fase gas. Entonces, dos fases se forman en la salida del reactor, una en el estado gaseoso y la otra en estado líquido la cual se recoge periódicamente.

Los productos gaseosos son transportados a través de tuberías de acero inoxidable a una válvula de 6 vías y posteriormente son llevados hacia el cromatógrafo de gases (GC 5890) para realizar su identificación y cuantificación on-line. Este cromatógrafo cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD), y se utiliza una columna empacada la cual se encarga de separar y cuantificar los productos gaseosos formados (hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de

carbono y metano). Por medio de la válvula de 6 vías los productos gaseosos de la reacción son inyectados al cromatógrafo.

Con respecto a los productos líquidos, estos se analizan en un cromatógrafo de gases (GC 6850) de manera off-line. Este cromatógrafo cuenta un detector de ionización por llama (FID) y se emplea una columna capilar. Se emplea el método del estándar externo, cuantificándose los productos de reacción condensables y el reactivo que no reacciona. Finalmente, una vez completa la reacción, el reactor y todas las tuberías se mantienen calientes durante treinta minutos permitiendo que toda la alimentación inyectada salga y no quede acumulada sobre el catalizador o en las tuberías. De esta forma, el catalizador permanece estabilizado y listo para ser sometido mediante oxidación a temperatura programada a la medición del coque formado. (Duarte, 2016)

#### **4.5.1 Preparación de los catalizadores**

##### **4.5.1.1 Catalizadores para el reformado de glicerol con vapor**

La técnica de impregnación por humedad incipiente es usada para preparar los catalizadores de platino soportados sobre sólidos de distinta naturaleza:

- Soporte inerte:  $\text{SiO}_2$
- Soporte ácido:  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Soporte redox:  $\text{TiO}_2$
- Soporte básico:  $\text{MgO}$

El método de impregnación por humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Este método nos permite preparar catalizadores donde la fase activa (platino en este caso) se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte. Los factores más importantes a considerar en la elección de la solución impregnante son la solubilidad del compuesto precursor empleado, la estabilidad de la solución, las condiciones de impregnación y la presencia de especies venenosas para el catalizador.

Los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , son comerciales y por lo tanto únicamente son sometidos a un tratamiento térmico en flujo de aire previo a su utilización. Por el contrario, el  $\text{MgO}$  es preparado por medio de rehidratación a partir de óxido de magnesio comercial, resultando así que el  $\text{MgO}$  obtenido cuente con una superficie que puede llegar a ser cinco veces mayor a la superficie del material inicial, con propiedades texturales apropiadas para beneficiar su desempeño catalítico. A continuación cada uno de los soportes es incinerado en un flujo de aire

de 773 K y posteriormente se conservan a esa temperatura por tres horas, enfriándose hasta temperatura ambiente nuevamente. Finalizado el tratamiento el soporte está listo para ser impregnado. (Duarte, 2016)

#### 4.5.1.2 Catalizadores para la reacción Water Gas Shift.

Se seleccionan los siguientes catalizadores para ser probados en la reacción de Water Gas Shift:

- Pt/ZrO<sub>2</sub>
- Pt/TiO<sub>2</sub>
- Pt/CeO<sub>2</sub>
- Pt/SiO<sub>2</sub>

Todos los catalizadores cuentan con un contenido de platino de alrededor de 0.5% p/p. El método de impregnación por humedad incipiente es el método para la preparación de estos catalizadores, por lo cual se sigue el mismo procedimiento explicado anteriormente.

#### 4.5.2 Caracterización de los catalizadores

Con la finalidad de conocer sus propiedades fisicoquímicas y poder correlacionarlas con el comportamiento catalítico se realiza la caracterización de los catalizadores como los soportes preparados.

##### 4.5.2.1 Determinación del área superficial específica

Las superficies específicas de los catalizadores como de los soportes utilizados se determinan a partir de los datos de isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

**Tabla 9 Superficie específica de soportes y catalizadores**

Catalizador	S <sub>BET</sub> soporte (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> catalizador (m <sup>2</sup> /g)
Pt/SiO <sub>2</sub>	230	227
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	175
Pt/TiO <sub>2</sub>	186	180
Pt/MgO	106	108
Pt/CeO <sub>2</sub>	220	212
Pt/ZrO <sub>2</sub>	51	45

Fuente: (Duarte, 2016)

Las áreas superficiales de los soportes varían en un rango amplio, siendo el de mayor área el SiO<sub>2</sub> (230 m<sup>2</sup>/g) y ZrO<sub>2</sub> el de menor área (51 m<sup>2</sup>/g). En el caso de los catalizadores se aprecia la misma tendencia, siendo el catalizador de mayor superficie el catalizador soportado en SiO<sub>2</sub>. Como se muestra en la Tabla 9 el método de impregnación por humedad incipiente no altera de forma significativa los valores de área superficial del soporte; por lo que se puede concluir que la impregnación de platino no provoca cambios en las propiedades texturales de los soportes empleados.

#### 4.5.2.2 Determinación del contenido de Pt y de la dispersión metálica.

La espectroscopia de absorción atómica se utiliza para determinar la composición química de los materiales sintetizados. Por medio de este método se determina el contenido de platino en los catalizadores preparados. Asimismo, se utiliza la quimisorción selectiva de hidrógeno con el objetivo de determinar la dispersión de platino ( $D_{Pt}$ ) en los catalizadores preparados, los resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10 Contenido de Pt y dispersión metálica de los catalizadores**

Catalizador	Contenido de Pt (% p/p)	Dispersión de Pt ( $D_{Pt}$ (%))
Pt/SiO <sub>2</sub>	0,5	38
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	45
Pt/TiO <sub>2</sub>	0,5	11
Pt/MgO	0,49	35
Pt/CeO <sub>2</sub>	0,4	49
Pt/ZrO <sub>2</sub>	0,48	73

Fuente: (Duarte, 2016)

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

La desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD NH<sub>3</sub>) es un método empleado para la determinación de la cantidad de sitios ácidos totales que se encuentran presentes en la superficie de los catalizadores, el método se basa en adsorber amoníaco sobre la superficie del

sólido a temperatura ambiente y seguidamente desorberlo por calentamiento usando una programación lineal de temperatura y registrando la cantidad de gas desorbido.

Por otro lado, la desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD de CO<sub>2</sub>), es la técnica utilizada para la determinación de la cantidad de sitios básicos totales presentes en la superficie de los catalizadores, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y fuerza; la técnica se basa en adsorber dióxido de carbono sobre la superficie del sólido y seguidamente desorberlo por calentamiento usando una programación lineal de temperatura, registrándose al mismo tiempo la cantidad de gas desorbido. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11 Propiedades ácidas y básicas de catalizadores**

<b>Catalizador</b>	<b>NH<sub>3</sub> TPD (μmol/g cat)</b>	<b>CO<sub>2</sub> TPD (μmol/g cat)</b>
Pt/SiO <sub>2</sub>	0	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118	18
Pt/TiO <sub>2</sub>	173	35
Pt/MgO	18	479

Fuente: (Duarte, 2016)

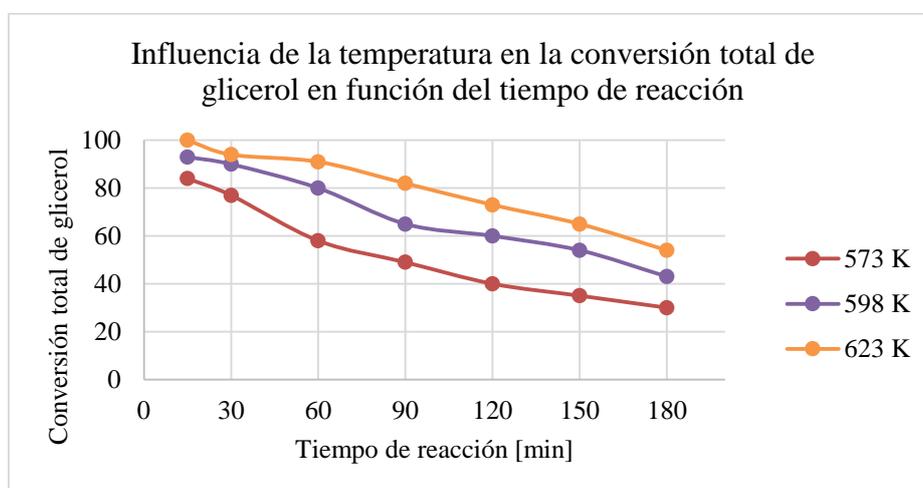
#### **4.5.3 Influencia de la temperatura de reacción**

Los catalizadores preparados se utilizan en la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua, la cual tiene lugar en un reactor de lecho fijo. La reacción se efectúa con una presión de 1 bar, utilizando un catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub> con un tiempo de contacto de 46 g<sub>cat</sub> h/mol glicerol. La temperatura se varía entre 573 y 623 K. para posteriormente cuantificar la conversión a productos gaseosos, la conversión total de glicerol y la composición molar de la fase gaseosa en función del tiempo de reacción para el reformado de glicerol con vapor de agua a las temperaturas de 573, 598 y 623 K. Los resultados cuantificados se presentan en la Tabla 12, además para una mejor interpretación de estos datos se presentan de forma gráfica en la Figura 3 y la Figura 4, en donde se puede ver fácilmente que un aumento en la temperatura de reacción conlleva a un aumento de la conversión total de glicerol y de la conversión a productos gaseosos.

**Tabla 12 Estudio de la influencia de la temperatura empleando Pt/SiO<sub>2</sub>**

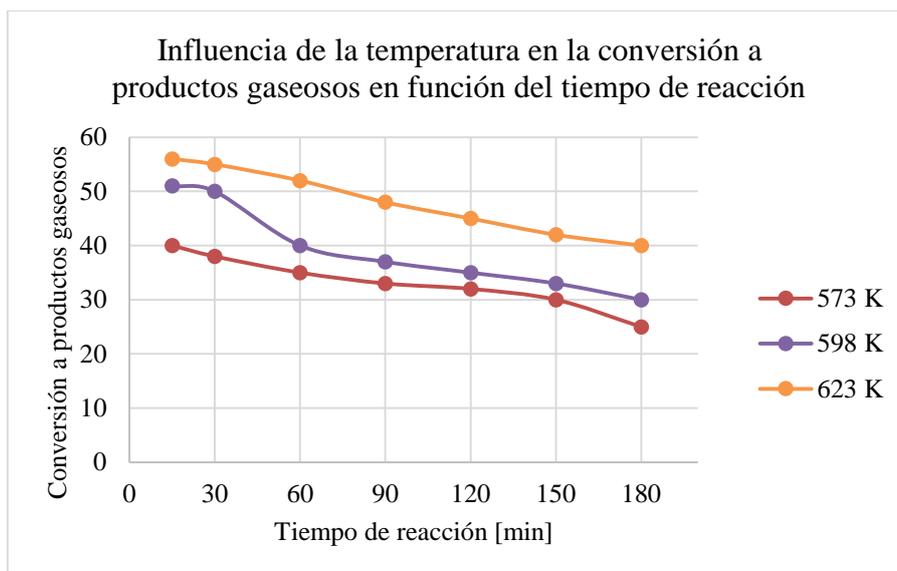
Temperatura [K]	Conversión total de glicerol (en función del tiempo de reacción [min])							Conversión a productos gaseosos (en función del tiempo de reacción [min])							Composición molar de la fase gaseosa (%)			
	15	30	60	90	120	150	180	15	30	60	90	120	150	180	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
573	84	77	58	49	40	35	30	40	38	35	33	32	30	25	55	40	4	1
598	93	90	80	65	60	54	43	51	50	40	37	35	33	30	56	39	5	1
623	100	94	91	82	73	65	54	56	55	52	48	45	42	40	60	22	20	2

Fuente: (Duarte, 2016)



**Figura 3 Influencia de la temperatura en la conversión total de glicerol en función del tiempo de reacción**

Fuente: Figura basada en los datos de la Tabla 12. Elaboración propia



**Figura 4 Influencia de la temperatura en la conversión a productos gaseosos en función del tiempo de reacción**

Fuente: Figura basada en los datos de la Tabla 12. Elaboración propia

Analizando los datos presentados en la Tabla 12 se puede observar que al incrementar la temperatura de reacción de 573 a 623 K incrementan los valores iniciales de la conversión total de glicerol (del 84 al 100%) y la conversión a productos gaseosos (del 40 al 56 %). Por otra parte los valores obtenidos en la conversión total de glicerol a las tres horas (180 minutos) de reacción también son mayores en la reacción realizada a 623 K (54%) que en la reacción realizada a 573 K (30%), mientras que la conversión a productos gaseosos es del 25 y 40% respectivamente. La composición de la fase gaseosa también cambia significativamente con el aumento de la temperatura, siendo el componente más predominante en todo el rango de temperatura estudiado el hidrógeno, teniendo un crecimiento de 55% (573 K) a 60% (623 K). Como se ve en la Tabla 12, empleando Pt/SiO<sub>2</sub> como catalizador, y operando a las condiciones descritas anteriormente, la temperatura de operación más óptima para llevar a cabo la producción selectiva de hidrógeno es de 623 K, porque a que a esta temperatura se produce una mayor cantidad de productos en fase gaseosa y junto con una mayor concentración molar de hidrógeno. Por lo tanto para realizar las pruebas que evalúan la influencia que tiene la naturaleza del soporte utilizado sobre la actividad catalítica se elige la temperatura de 623 K.

#### 4.5.4 Estudio del efecto de la naturaleza del soporte.

La influencia que tiene el soporte del catalizador en la producción de hidrógeno en el reformado de glicerol se estudia a una temperatura de 623 K, utilizando catalizadores con igual contenido de platino (0.5% p/p) y alimentándose una solución acuosa de glicerol al 10 % p/p. Los catalizadores estudiados son (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/MgO, Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub>). En la Tabla 13 se muestran la selectividades ( $S_{H_2}$ ) y rendimiento ( $\eta_{H_2}$ ) a hidrógeno, junto con la composición molar de la fase gaseosa.

**Tabla 13 Resultados catalíticos empleando soportes de distinta naturaleza**

Catalizador	Composición molar de la fase gaseosa (%)				$S_{H_2}$ (%)	$\eta_{H_2}$ (%)
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	23	16	2	61	6
Pt/MgO	62	23	14	1	70	42
Pt/TiO <sub>2</sub>	62	20	18	0	70	14
Pt/SiO <sub>2</sub>	69	7	23	1	80	79

Fuente: (Duarte, 2016)

Las concentraciones molares de los productos gaseosos es son muy para todos los catalizadores con hidrógeno como componente, exceptuando al catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>, donde su composición de hidrógeno es mayor, disminuyendo significativamente la fracción de monóxido de carbono y creciendo la concentración molar de dióxido de carbono, mientras que la concentración de metano permanece en el orden de 1%. La selectividad a hidrógeno, es de 80% al emplear Pt/SiO<sub>2</sub> siendo este el valor obtenido más alto y de entre 60 y 70% para los demás catalizadores. Con respecto al rendimiento, se puede apreciar que catalizadores con mayor densidad de sitios ácidos como el Pt/TiO<sub>2</sub> y el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran bajos valores. El catalizador soportado sobre MgO muestra un rendimiento del 42%, mientras que el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>, Además de ser el catalizador con mayor selectividad para la formación de productos gaseosos, también es el catalizador que puede obtener la mayor concentración de hidrógeno a la salida del reactor (69 % molar) presentando un rendimiento a hidrógeno de 79%.

Teniendo esto en cuenta el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub> es el catalizador más apropiado para la producción de hidrógeno mediante reformado de glicerol con vapor de agua a una temperatura de 623 K. Estos resultados apuntan a que cuando el platino presenta un soporte de un sólido

inerte como lo es el  $\text{SiO}_2$  cataliza selectivamente la rotura de enlaces C-C, C-H y O-H, lo que da como resultado un aumento en la formación de productos en fase gaseosa y por lo tanto una mayor producción de hidrógeno. Esto se refuerza con los datos de la Tabla 14 en donde se muestran las conversiones de glicerol en función del tiempo de reacción variando la naturaleza del catalizador, mostrando que el catalizador  $\text{Pt/SiO}_2$  es el catalizador más óptimo para el proceso, debido al hecho de que tiene la mayor conversión a productos gaseosos y el mayor rendimiento a hidrógeno, además produce una menor cantidad de coque. (Duarte, 2016).

**Tabla 14 Conversiones de glicerol al inicio y al final de la reacción**

Catalizador	Conversión total de glicerol		Conversión a productos gaseosos	
	t: 15 min	t: 180 min	t: 15 min	t: 180 min
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	100	98	10	4
Pt/MgO	95	90	60	36
Pt/ $\text{TiO}_2$	100	98	20	9
Pt/ $\text{SiO}_2$	100	100	99	95

Fuente: (Duarte, 2016)

Dado a que se detecta una cantidad importante de monóxido de carbono en la corriente en fase gaseosa de la reacción, y según la Reacción 3 para producir hidrógeno adicional el monóxido de carbono puede reaccionar con agua por medio de la reacción WGS, se puede intuir que la producción de hidrógeno puede generar un aumento favoreciendo la reacción de WGS. Por ende se sitúa una segunda etapa o lecho catalítico en serie con la primera, operando a la misma temperatura para maximizar la producción de hidrógeno. Para ello es necesario elegir el catalizador más eficiente para la formación de esta segunda etapa o lecho y para lo cual se estudia la reacción WGS utilizando catalizadores de platino soportados en óxidos simples ( $\text{Pt/SiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/CeO}_2$ ,  $\text{Pt/ZrO}_2$ ). En el grupo de los catalizadores de platino soportados sobre óxidos simples, los catalizadores de  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/ZrO}_2$ , y  $\text{Pt/CeO}_2$  favorecen a la reacción WGS empleando temperaturas moderadas (473-623 K). Por lo tanto se decide realizar pruebas catalíticas ensayando la reacción de WGS a las mismas condiciones de operación de la reacción de reformado con vapor de agua, es decir, trabajando a una temperatura de 623 K.

**Tabla 15 Conversión de CO en la reacción WGS sobre catalizadores basados en Pt en función del tiempo de reacción**

Catalizador	Conversión de CO (en función del tiempo de reacción [min])						
	15	30	60	90	120	150	180
Pt/TiO <sub>2</sub>	48	46	44	43	41	40	40
Pt/ZrO <sub>2</sub>	41	38	38	38	38	38	38
Pt/CeO <sub>2</sub>	33	33	32	32	32	32	32
Pt/SiO <sub>2</sub>	19	18	18	17	16	16	15

Fuente: (Duarte, 2016)

La actividad de la reacción WGS empleando catalizadores basados en platino se debe principalmente a las propiedades redox del soporte, primordialmente porque el proceso implica etapas que se originan mediante un mecanismo metal-soporte. Como se puede ver en la Tabla 15 el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> es el catalizador que muestra mayor conversión de monóxido de carbono (48%) en comparación con los catalizadores en las condiciones experimentales elegidas. Por lo tanto, se escoge el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> como el catalizador más activo para favorecer la etapa de la reacción WGS a la temperatura de 623 K.

#### **4.5.5 Implementación de un sistema de reacción de doble lecho catalítico.**

Los resultados muestran que el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> resulta ser el catalizador más estable y activo en la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua, también el que menos cantidad de depósitos carbonosos forma. Sin embargo, la fase gaseosa todavía contiene una gran cantidad de monóxido de carbono. Por lo tanto para reducir el contenido de monóxido de carbono y aumentar la selectividad a hidrógeno, el método de reacción se diseña con dos etapas o lechos catalíticos que operan a igual temperatura. Siendo así que en el proceso, en la parte superior del reactor se coloca el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> y seguidamente se adiciona un lecho de Pt/TiO<sub>2</sub>, que corresponde al catalizador que mejor desempeño muestra en la reacción WGS. Los dos catalizadores están separados por una capa de relleno inerte (cuarzo) y operan a una temperatura de reacción de 623 K.

Como resultado, los productos de reacción empelando el sistema de doble lecho catalítico son solo el hidrógeno y el dióxido de carbono, en proporciones de 70 y 30% respectivamente, lo cual es el máximo posible según la estequiometría de la Reacción 1. La conversión total de

glicerol como la conversión a productos gaseosos son del 100 % durante las tres horas (180 minutos) de reacción, lo que muestra que la estabilidad del sistema catalítico es muy buena. Con respecto al rendimiento a hidrógeno igualmente se observa una mejora durante todo el tiempo de reacción (de 79 a 100%), en otras palabras al convertir un mol de glicerol se obtienen 7 moles de hidrógeno, lo que corresponde a la estequiometría de la reacción de reformado de glicerol, mostrando una productividad de 114 mmol H<sub>2</sub>/h gcat) (Duarte, 2016)

## **4.6 IMPACTOS**

### **4.6.1 Impacto Científico**

El hidrógeno puede proporcionar más energía por unidad de masa que cualquier otro combustible; siendo un vector energético, se puede transportar y convertir en otras formas de energía, convirtiéndose en un portador versátil como la electricidad. Un ejemplo son las pilas de combustibles, las cuales son dispositivos que permiten convertir la energía química de una sustancia en energía eléctrica y calor mediante un proceso electroquímico. Esta conversión utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a su temperatura de operación, logrando rendimientos mucho más altos a los procesos convencionales. Hasta el momento, el combustible es el hidrógeno, que se alimenta al ánodo, y el oxidante es el oxígeno, que se alimenta al cátodo. En las pilas de combustible se pasa directamente de energía química a eléctrica sin otro tipo de conversiones intermedias, permitiendo su uso en plantas de producción de energía eléctrica, motores de vehículos para el transporte terrestre y barcos de recreo. (Ferraces Azcunaga & López Gestoso, 2016)

### **4.6.2 Impacto Tecnológico**

La estrategia basada en la biomasa para producir hidrógeno se presenta como un proceso prometedor: puede gasificarse o fermentarse para la obtención de biocombustibles, de los que luego se extrae hidrógeno mediante reacciones de reformado. Se ha demostrado que el hidrógeno se puede extraer de forma rápida y eficiente a partir del reformado de glicerol con vapor de agua. Al mismo tiempo, el proceso de reformado en fase vapor cuenta con un mayor interés debido a que las características operativas del sistema son fáciles de manejar y se obtiene una eficiencia de reacción mayor que para el resto de los procesos catalíticos.

Se trata por lo tanto de una de una tecnología a gran escala, que si bien no elimina inicialmente la dependencia de los combustibles fósiles, supone un punto de partida importante, ya que,

además, si esta tecnología se ve acompañada por procesos de captura del CO<sub>2</sub> generado en el proceso, se disminuiría la contaminación atmosférica y las emisiones de gases de efecto invernadero en la misma medida en que se haría si la fuente de hidrógeno fuese exclusivamente las energías renovables. (Reyes Rodríguez, 2016)

### **4.6.3 Impacto Técnico**

La ruta seleccionada para la producción de hidrógeno viene dictada por la economía del proceso, la demanda del mercado y las regulaciones ambientales. El hidrógeno proporciona acceso a un gran grupo de precursores primarios tales como los combustibles fósiles, la energía nuclear y las energías renovables. Gracias a estas alternativas, el coste del hidrógeno como portador de energía no contaminante será más estable que cualquier otra fuente. (G. Fierro, 2011)

El hidrógeno se puede utilizar como un sistema para almacenar y transportar la energía producida por fuentes renovables en diferentes lugares, las energías renovables tienen múltiples beneficios a nivel económico que van más allá de la comparativa entre la reducción de precios de mercado y los incentivos percibidos. A nivel de ahorros, los beneficios más importantes de la utilización de energías renovables, para generación térmica y eléctrica, se producen por el efecto de sustituir fuentes de generación y consumo de combustibles fósiles con energías limpias. El hecho de sustituir esas fuentes de combustibles fósiles produce un ahorro directo en la balanza comercial, al no tener que importar millones de toneladas de combustibles fósiles y también produce un ahorro de los derechos de emisión, ahorrados por la no utilización de centrales y consumos abastecidos con fuentes emisoras de CO<sub>2</sub>, ambos conceptos son económicamente cuantificables. (Renovables, 2018)

### **4.6.4 Impacto Ambiental**

La producción de glicerol a partir de biodiésel está aumentando rápidamente en diferentes partes del mundo. Por lo tanto, para resolver el problema del exceso de glicerol y cubrir los costos adicionales de la producción de biodiésel, es importante investigar activamente nuevos usos potenciales del glicerol. En los últimos años, la conversión de glicerol en hidrógeno mediante procesos catalíticos ha cobrado importancia principalmente debido al rápido desarrollo y crecimiento de la industria de producción de biodiesel, lo que ha llevado a un aumento en la producción de biodiesel, trayendo consigo un constante aumento en la

disponibilidad de glicerol en el mercado global y una significativa disminución en su costo. Esto ha convertido al glicerol en una materia prima prometedora y competitiva que puede ser modificada industrialmente para obtener una amplia gama de compuestos de alto valor agregado y/o energético, siendo una opción de gran interés la producción de hidrógeno.

Existe un interés creciente en convertir la biomasa en calor y electricidad, porque los biocombustibles y bioquímicos, a diferencia de los combustibles fósiles y sus derivados, reducen la cantidad de emisiones de dióxido de carbono y contribuyen a la seguridad y diversificación del abastecimiento energético, reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles usados en automoción, aviación y petroquímica. (Martínez Galera, 2015)

#### **4.6.5 Impacto Social**

El hidrogeno generado de forma limpia y económica, servirá para alimentar la gran necesidad energética de la sociedad. Idealmente, desligando el hidrógeno de los combustibles fósiles, esta propuesta eliminaría nuestra dependencia de los mismos, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de fuentes renovables. Cuando sustituimos electricidad producida con gas natural, carbón y fuel/gas por energía eléctrica de origen renovable, reducimos nuestra dependencia energética del exterior y generamos un importante ahorro al evitar la importación de estos combustibles fósiles, la generación eléctrica renovable evita la emisión a la atmósfera de millones de toneladas de CO<sub>2</sub>. (Renovables, 2018)

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo el estudio se centró en la producción de hidrógeno a partir de derivados oxigenados de biomasa, tomando como enfoque el glicerol, el cual es un subproducto, de muy bajo valor, de la industria del biodiesel.

El hidrógeno tiene un gran potencial como portador de energía debido a los beneficios ambientales que se derivan de su uso como alternativa a los combustibles fósiles. El hidrógeno también es un insumo valioso para muchas industrias. Sin embargo, para que su uso sea verdaderamente sostenible, los métodos de producción deben ser neutrales en términos de generación y emisiones de dióxido de carbono. Actualmente, el hidrógeno se produce mediante reformado de gas natural y por lo que, aunque su combustión no produce contaminación alguna, si lo hace en su etapa de producción. La producción de hidrógeno a partir de compuestos derivados de la biomasa brinda una alternativa donde el dióxido de carbono generado se recicla mediante la fotosíntesis para generar biomasa y así cerrar el ciclo. Asimismo, es interesante encontrar materias primas que se adquieran de la fracción de biomasa que no se utiliza en la industria alimenticia.

Para desarrollar un proceso técnica y económicamente eficiente para la producción selectiva de hidrógeno, se investiga el reformado de glicerol con vapor de agua en un reactor de lecho fijo.

En primer lugar se determinaron las condiciones de reacción más adecuadas (temperatura, presión, concentración de glicerol) para producir hidrógeno utilizando catalizadores de platino soportados. Al operar a 1 bar de presión y con una concentración de glicerol de 10% p/p se evaluó el efecto de la temperatura de reacción dentro del rango de 573 - 623 K, encontrándose que a la temperatura 623 K, la conversión a productos gaseosos la conversión de glicerol y la selectividad a hidrógeno son mayores. También se investigó el efecto que tiene la naturaleza del soporte empleado y para este propósito se prepararon y caracterizaron catalizadores de platino sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ácido),  $\text{MgO}$  (básico),  $\text{TiO}_2$  (redox) y  $\text{SiO}_2$  (inerte). Concluyéndose que las propiedades ácido-base del soporte empleado afectan significativamente la producción de hidrógeno mediante el reformado de glicerol con vapor de agua. En los catalizadores que presentan una mayor densidad de sitios ácidos la producción de hidrógeno se desfavorece ya que se generan mayormente productos en la fase líquida lo que genera rendimientos menores.

Al utilizar MgO como soporte para el catalizador, se presenta un aumento en el rendimiento pero los resultados más óptimos, es decir, mayor conversión productos gaseosos, mayor selectividad, mayor estabilidad y mayor conversión total, se obtienen cuando el soporte utilizado es el SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, para lograr la máxima producción de hidrógeno, se debe favorecer la reacción Water Gas Shift (WGS); para ello se diseñó un sistema de reacción de doble etapa o lecho catalítico. Primero se instaló el catalizador que mejor desempeño expuso en el reformado de glicerol con vapor de agua (Pt/SiO<sub>2</sub>) y se separa con un sólido inerte, luego se instaló un lecho de Pt/TiO<sub>2</sub> que corresponde al catalizador que presenta mayor desempeño en la reacción WGS. Empleando este sistema la producción de hidrógeno mediante el reformado de glicerol con vapor de agua se puede mejorar y optimizar, logrando el mayor rendimiento analíticamente posible según la estequiometría (100%), sin que el catalizador se desactive durante las tres horas (180 minutos) de reacción.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullah, S., Yusup, S., Ahmad, M., Ramli, A., & Ismail, L. (2010). Thermogravimetry study on pyrolysis of various lignocellulosic biomass for potential hydrogen production. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 137-1441.
- Balat, H., & Kirtay, E. (2010). Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7416-7426.
- Benjumea Llorente, F. (2021, Diciembre 21). *Felipe Benjumea Llorente*. From <https://felipebenjumeallorete.com/glosario/vector-energetico/>
- Bolaños Badía, C. F. (2005). *Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro*. Sevilla, España.
- Bridgeman, T., Jones, J., Shield, I., & Williams, P. (2008). Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*, 844-856.
- Bustamante García, V., Carrillo Parra, A., & Prieto Ruíz, J. Á. (2016). Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción. *Revista mexicana de ciencias forestales*.
- Chávez Sifontes, M. (2019). La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. *Anales de Química de la RSEQ*, 399-407.
- Chen, W.-H., Liu, S.-H., Juang, T.-T., Tsai, C.-M., & Zhuang, Y.-Q. (2015). Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy*, 829-835.
- Chocarro De la Fuente, A. (2014). *Produccion De Hidrogeno A Partir De Biomasa Mediante Pirolisis Y Posterior Reformado Con Vapor*. Lejona, España.
- Chyuan Ong, H., Ling Yu, K., Chen, W.-H., Pillejera, M., Bi, X., Pétrissans, M., & Pétrissans, A. (2021). Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Díez, G. E. (2017). *Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO2*.

- Dou, B., Song, Y., Wang, C., Chen, H., & Xu, Y. (2014). Hydrogen Production From Catalytic Steam Reforming Of Biodiesel Byproduct Glycerol: Issues And Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 950-960.
- Duarte, H. A. (2016). *Producción De Hidrógeno A Partir De Materias Primas Renovables Derivadas De Biomasa*. Santa Fe, Argentina.
- Fasolini, A., Cespi, D., Tabanelli, T., Cucciniello, R., & Cavani, F. (2019). *Hydrogen from Renewables: A Case Study of Glycerol Reforming*. Catalysts.
- Ferraces Azcunaga, A., & López Gestoso, Ó. (2016). *Planta De Producción De Hidrógeno Por Reformado De Gas Natural*. Santiago de Compostela, España.
- G. Fierro, J. (2011). *El hidrógeno: metodologías de producción*. Madrid, España: Lychnos.
- García Solares , S. (2008). *Bio-producción de hidrógeno a partir de de la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales*. Ciudad de México, México.
- Hernández Soto, M. C. (2019). *GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA PARA LA PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO*. Valencia, España.
- IEA. (2005). *Prospects For Hydrogen And Fuel Cells*. From International Energy Agency: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/8110f49b-e1a1-4e35-ac8c-2ed6e47b4b6b/ProspectsforHydrogenandFuelCells.pdf>
- IEA. (2020, Agosto). *Key World Energy Statistics 2020*. From International Energy Agency: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>
- Jun, Z., Ji-biao, L., Shu-Bin, W., & Ying, L. (2013). Advances in the Catalytic Production and Utilization of Sorbitol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 11799-11815.
- Kumar, A., Kumar, N., Baredar, P., & Shukla, A. (2015). A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 530-539.
- Martínez Galera, S. (2015). *Estudio De La Conversión Termoquímica De Glicerina A Hidrógeno Y Electricidad Mediante Reformado Con Agua Supercrítica. Evaluación Tecno-Económica Y Análisis De Ciclo De Vida*. Sevilla, España.
- Mohan, D., Pittman, C., & Steele, P. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 848-889.
- Montoya Arbeláez, J. (2014). *Pirólisis rápida de biomasa*. Medellín, Colombia.

- Nanda , M., Yuan , Z., Qin, W., Poirier , M., & Chunbao , X. (2014). Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin J Chem Eng*.
- Orozco Salazar, B. (2017). *Modelamiento Termodinámico de la Producción de Hidrógeno, a través de la Gasificación Catalítica de Glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol. Efecto de Temperatura, Vapor/Biomasa y Catalizador/Biomasa*. Zacatecas, México.
- Peng, J., Bi, X., Sokhansanj, S., & Lim, C. (2013). Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel*, 411-421.
- Real Academia Española. (2021, Diciembre 14). From <https://dle.rae.es/catalizador>
- Real Academia Española. (2021, Diciembre 14). From <https://dle.rae.es/sinterizar>
- Renovables, A. (2018). *Estudio del Impacto Macroeconómico de las Energías Renovables en España*. Madrid, España: Asociación de Empresas de Energías Renovables.
- Reyes Rodríguez, M. (2016). *Producción De Hidrógeno A Partir Del Reformado De Bioetanol En Un Reactor Catalítico De Membrana*. Barcelona, España.
- Rojas Pérez, L., Piñeros Castro, Y., & Velásquez Lozano, M. (2011). *Producción de azúcares fermentables a partir de fibra prensada de palma de aceite pretratada biológicamente por Pleurotus ostreatus y Phanerochaete chrysosporium*. Bogotá, Colombia.
- Sanchez, E. A. (2015). *Producción De Hidrógeno A Partir De Glicerol: Desarrollo De Catalizadores Inorgánicos Y De Sistemas Biológicos*. Santa Fe, Argentina.
- Septien, S., Valin, S., Dupont, C., Peyrot, M., & Salvador, S. (2012). Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000–1400°C). *Fuel*, 202-210.
- Serrano Lotina, A. (2012). *Obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante catalizadores derivados de hidrotalcita*. Madrid, España.
- Shah, Y., & Gardner, T. (2012). *Biomass torrefaction: applications in renewable energy and fuels*. New York, USA: Taylor & Francis Group.
- Shyamsundar Ayalur , C., Sushil , A., & Nourredine, A. (2012). A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2366-2372.
- Significados. (2021, Diciembre 14). From <https://www.significados.com/absorcion/>

- Significados*. (2021, Diciembre 14). From <https://www.significados.com/adsorcion/>
- Sophivorus*. (2021, Diciembre 21). From <https://sophivorus.com/wiki/Desorci%C3%B3n>
- StuDocu*. (2021, Diciembre 14). From Reacciones Químicas Múltiples. Conceptos De Selectividad Y Rendimiento: <https://www.studocu.com/es/document/universidad-de-zaragoza/cinetica-quimica-aplicada/capitulo-7-apuntes-5/6275683>
- Sushil, A., Sandun D., F., & Agus, H. (2009). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, 2600–2604.
- Werpy, T., & Petersen, G. (2004). Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *U.S. Department of Energy (DOE)*.
- White, R. H. (1987). Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood. *Wood and fiber science*, 446-452.
- Worasit , T., Sarote , S., Wirat , V., Penjit , S., Huub , H., Siwaporn , W., & Yusuf , C. (2015). Optimal Control of Feeding in Fed-Batch Production of Xylitol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992–2000.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 1781-1788.