

TESIS DOCTORALES

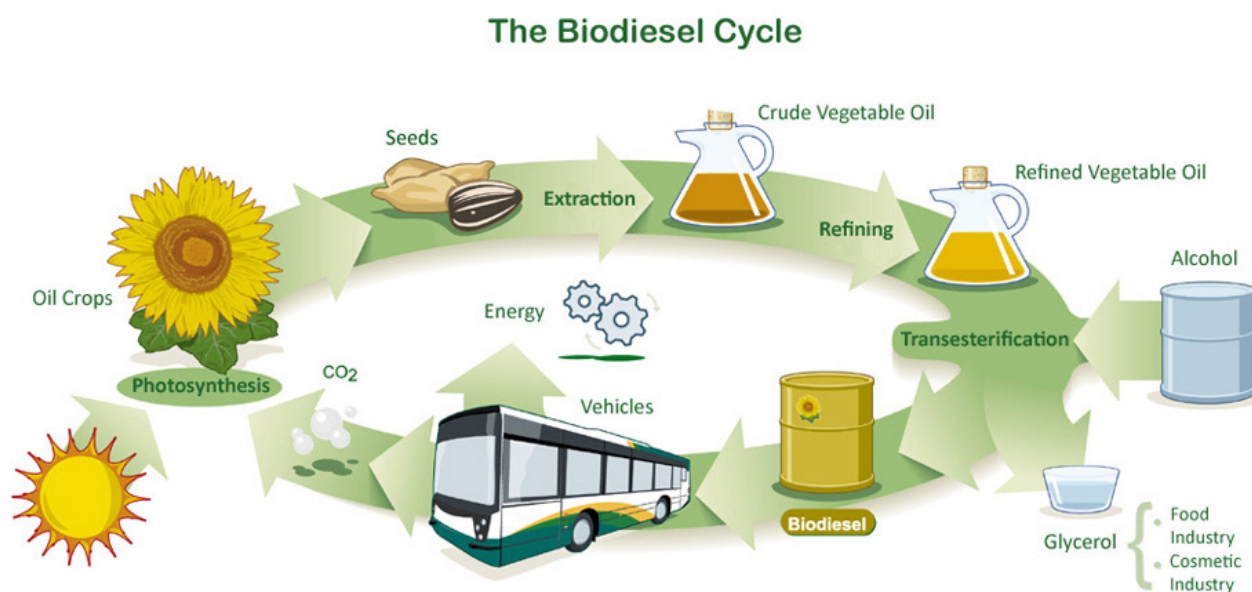
VALORIZACIÓN DEL GLICEROL
MEDIANTE PROCESOS CATALIZADOS
POR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
SOPORTADAS

El principal objetivo de esta tesis doctoral era estudiar diferentes métodos para buscar una solución a un problema tecnológico actual, como es la acumulación del glicerol derivado de la producción de biodiesel. El glicerol es una molécula orgánica con tres átomos de carbono unidos entre sí y con cinco átomos de hidrógeno y tres grupos hidroxilos (OH). Esta molécula es muy abundante en la naturaleza ya que forma parte de los lípidos naturales como son los aceites vegetales o las grasas animales. Cuando estos lípidos naturales son sometidos en un proceso químico llamado esterificación o saponificación, los lípidos son transformados en hidrocarburos y glicerol. Estos hidrocarburos son similares a los hidrocarburos encontrados en los combustibles derivados del petróleo, como son los que constituyen el gasoil o la gasolina, por ello estos hidrocarburos son denominados biodiesel. En el rendimiento de esta reacción química

hay que tener en cuenta que se obtiene un 10% en peso de glicerol, como subproducto, y que dicho compuesto actualmente no tiene demasiadas salidas comerciales.

Como consecuencia de múltiples factores como son los problemas de contaminación derivados del uso de los combustibles fósiles, el precio inestable del petróleo, las previsiones que estiman el agotamiento del petróleo, etc. Una posible solución a todos estos factores es el uso del biodiesel como combustible alternativo a los combustibles fósiles, el cuál es un combustible limpio y de origen renovable (Figura 1). Actualmente el consumo de combustibles fósiles es muy elevado, luego su sustitución parcial por biodiesel implicaría la obtención de millones de toneladas de glicerol, que no tienen una aplicación industrial inmediata. Por eso en esta tesis doctoral se ha intentado diseñar catalizadores heterogéneos para transformar dicho glicerol en otros productos químicos de mayor interés industrial, con lo que conseguiríamos revalorizarlo y evitando su acumulación en almacenes.

En la bibliografía hay descritos varios procesos químicos que transforman el glicerol en otras moléculas orgánicas con distintas aplicaciones industriales [1], en esta tesis las dos reacciones que se han estudiado son la



© GreenerPro

Figura 1. Ciclo verde del biodiesel.

hidrogenolisis del glicerol y el reformado con vapor de agua. Pero para llevar a cabo estas reacciones es imprescindible el uso de los catalizadores adecuados. El catalizador es una sustancia capaz de acelerar o retardar una reacción química permaneciendo esté inalterado después del proceso para poder continuar con su función catalítica. En función del tipo de reacción química se necesitan unos catalizadores u otros.

HIDROGENOLISIS DEL GLICEROL

Esta reacción transforma el glicerol en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y etilenglicol (Esquema 1) como productos de mayor interés industrial ya que estos compuestos son usados en la industria de los alimentos, cosméticos o para la fabricación de anticongelantes, plásticos o lubricantes.

Los catalizadores que se han sintetizado para catalizar esta reacción están formados por una fase activa metálica soportada que en nuestro caso es el rutenio y como soporte se usaron varios materiales de naturaleza carbonosa y una zeolita KL. Esta reacción se lleva a cabo en un reactor autoclave a alta presión en fase líquida, por tanto los catalizadores previamente descritos se denominan catalizadores heterogéneos (están en distinta fase que los componentes de la reacción). Para sintetizar los catalizadores y obtener las nanopartículas (partículas metálicas de tamaño nanométrico) se ha usado el método de impregnación a humedad incipiente usando como sal precursora el cloruro de rutenio (RuCl_3) y el nitrosilnitrato de rutenio ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$).

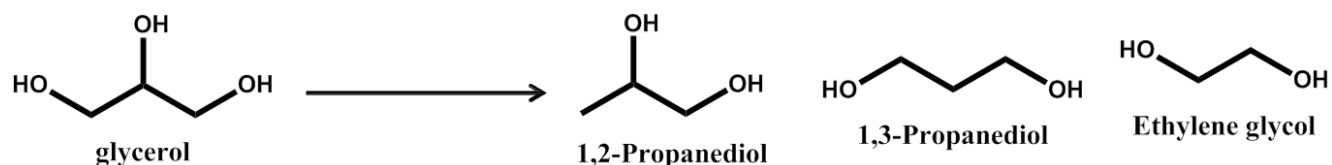
Existen distintos tipos de catalizadores para la hidrogenolisis del glicerol [2] en función de la ruta catalítica que se seleccione. En esta tesis doctoral se ha seleccionado la ruta ácida que requiere el uso de catalizadores bifuncionales y la ruta metálica que requiere la presencia de un metal. Con el objetivo de obtener un catalizador bifuncional, el soporte empleado (carbón activado) fue tratado químicamente con una disolución de ácido nítrico (10% en volumen) con el propósito de introducir grupos oxigenados en la superficie del carbón activado, los cuales presentan cierto carácter ácido necesario para

esta reacción. Una vez oxidado el soporte se procede a impregnarlo con una sal de rutenio (tricloruro de rutenio o nitrosilnitrato de rutenio) para depositar un 4% peso de Ru con un tamaño de partícula nanométrico. Al final obtenemos cuatro catalizadores, dos catalizadores en un carbón activado original (sin tratamiento de oxidación) usando cada una de las sales de Ru, y otros dos catalizadores en un carbón activado oxidado (usando cada una de las sales de rutenio) que presenta grupos de superficie que proporcionan el carácter ácido necesario para llevar a cabo el mecanismo bifuncional.

Después se prepararon otros catalizadores usando como sal de rutenio el cloruro de rutenio (esta sal es más activa que el nitrosilnitrato de rutenio como se demostró en el primer estudio realizado) y variando el soporte para estudiar la influencia del soporte en esta reacción química. Los soportes empleados fueron el carbón activado, un grafito de alta superficie, nanotubos de carbono de pared múltiple y una zeolita KL que como consecuencia del proceso de preparación del catalizador presenta carácter ácido.

Todos los catalizadores se caracterizan mediante distintas técnicas las cuales nos aportan la estructura físico-química del catalizador para poder entender cómo funciona el catalizador en nuestra reacción. A modo de ejemplo, una de las técnicas que se emplea para saber las propiedades físico-químicas del catalizador es la microcalorimetría de quimisorción de CO. Esta técnica nos revela la fortaleza de unión de la molécula sonda (CO) con nuestro metal (Ru) obteniendo una distribución de fortaleza de sitios activos y además podemos calcular la dispersión del metal en la superficie del catalizador. En la Figura 2 se muestra el calor de quimisorción del CO en función del grado de cubrimiento de metal observando una distribución de sitios activos heterogénea para los catalizadores soportados en materiales de naturaleza carbonosa y una distribución más homogénea para el catalizador soportado sobre zeolita KL como nos revela el valor constante de quimisorción a 110 kJ mol^{-1} .

Como conclusiones más relevantes obtenidas del estudio de estos catalizadores en la reacción de hidrogeno-



Esquema 1. Reacción de hidrogenolisis del glicerol.

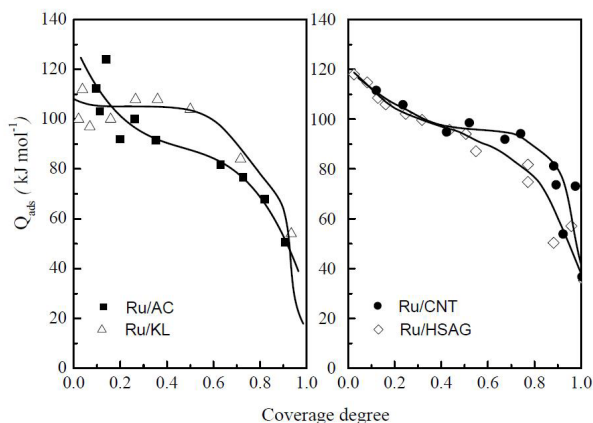
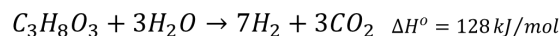
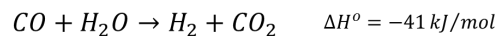
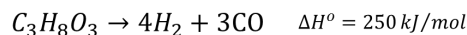


Figura 2. Calorimetría de quimisorción de CO para los catalizadores soportados en carbón activado (AC), zeolita KL (KL), nanotubos de carbono (CNT) y grafito de alta superficie (HSAG).

lisis del glicerol podemos citar que la presencia de grupos oxigenados en el carbón activado no mejora la reacción de transformación del glicerol en 1,2-propanodiol o etilenglicol como consecuencia de que estos grupos ácidos no son lo suficientemente fuertes y el mecanismo que se lleva a cabo es el mecanismo del metal. Este mecanismo, en el caso del rutenio, favorece la ruptura del enlace C-C produciendo grandes cantidades de metano. Por otra parte, se concluye que los catalizadores preparados mediante la sal precursora de cloruro de rutenio son más selectivos para la formación de los productos deseados como consecuencia de la presencia de especies cloruro que modifican electrónicamente el rutenio. Y finalmente se ha demostrado que existe un efecto de la naturaleza del soporte en la selectividad de la reacción, siendo en el caso de la zeolita KL el que presenta mejor selectividad hacia 1,2-propanodiol como consecuencia de su carácter ácido, mientras que en los catalizadores preparados en nanotubos de carbono y grafito de alta superficie se lleva a cabo un mecanismo básico como consecuencia del carácter electrón donador de estos materiales.

REFORMADO DE GLICEROL CON VAPOR DE AGUA

Esta reacción consiste en la transformación del glicerol ($C_3H_8O_3$) en dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2) usando vapor de agua como reactivo. En detalle esta reacción es suma de dos reacciones químicas, la primera es conocida como la pirólisis del glicerol que consiste en su transformación en monóxido de carbono (CO) e hidrógeno. Este monóxido de carbono reacciona con el



Esquema 2. Reacción del reformado de glicerol con vapor de agua.

vapor de agua para formar CO_2 e H_2 (Esquema 2) en una reacción conocida como *water gas shift*. El proceso global es un proceso endotérmico, por lo cual es necesario aportar calor para que estas reacciones tengan lugar.

Esta reacción es de gran interés por el producto que se obtiene, el hidrógeno. Esta molécula es considerada por una gran mayoría de autores científicos como el vector energético del futuro. Actualmente el hidrógeno se obtiene del reformado del gas natural (combustible fósil) lo cual conlleva asociado problemas de contaminación y de agotamiento de los recursos naturales. Pero la obtención del hidrógeno a partir del glicerol sería una forma de obtener un hidrógeno limpio y renovable procedente de la biomasa.

Para que la transformación del glicerol en hidrógeno ocurra se necesita la presencia de un catalizador heterogéneo, siendo los más estudiados en la bibliografía aquellos que tienen como fase metálica activa el níquel [3]. Pero el gran inconveniente del níquel como fase activa es que sufre fenómenos de desactivación como consecuencia de la formación de coque o por aglomeración (sinterización) de las partículas metálicas obteniendo menor superficie y por consecuencia disminuyendo el rendimiento catalítico. En esta tesis doctoral se ha usado el níquel como fase activa para esta reacción, pero se ha intentado estabilizar usando micro-reactores y usando unos catalizadores con un diseño específico que estabilizan la fase de níquel.

En primer lugar se usaron unos catalizadores de níquel trifásicos (óxido de magnesio y óxido de cerio forman las otras dos fases) sintetizados mediante un método de sol-gel (método de Pechini). Estos catalizadores se probaron en la reacción del reformado del glicerol con vapor de agua obteniendo unos valores de conversión y selectividad similares a los encontrados en la bibliografía para catalizadores similares. Pero el principal objetivo es mejorar la actividad y estabilidad de estos catalizadores y para ello, se estudiaron confinados en la

porosidad de un tubo cerámico poroso que actúa como micro-reactor.

Estos tubos cerámicos porosos (*hollow fibre*) están formados por distintos tamaños de partículas de alúmina que han sido extruidos mediante agentes aglutinantes en forma de tubo hueco y que tras un proceso de calentamiento y sinterización a 1500°C dan lugar a una fibra hueca con una porosidad específica en función del método de preparación. Concretamente se han usado dos tipos de fibras, la simétrica que tiene una porosidad específica similar a una esponja pero de tamaño micrométrico, y la fibra asimétrica, que está formada por un 80% de porosidad tipo “dedo” de mayor tamaño (100-150 micrómetros) y en un 20% de porosidad tipo esponja (10 micrómetros) (Figura 3).

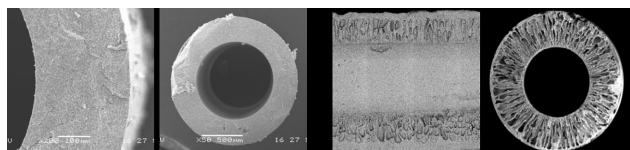


Figura 3. Fotografías SEM del reactor cerámico simétrico (izquierda) y asimétrico (derecha).

Mediante el método de sol-gel se consigue confinar el catalizador en la porosidad de la fibra actuando así como un micro-reactor, ya que los reactivos tienen que pasar a través de la porosidad de la fibra donde está localizado el catalizador mejorando significativamente la actividad catalítica (hasta en un 70% se mejora en el caso del reactor asimétrico) y manteniendo la alta selectividad hacia H_2 y CO_2 .

Por otra parte, se sintetizaron unos catalizadores mediante el método de microemulsión de fase inversa formados por CeO_2 y NiO . El CeO_2 tiene una estructura tipo fluorita y al sintetizar los catalizadores mediante este método de preparación se consigue introducir gran parte del NiO dentro de la estructura tipo fluorita del CeO_2 , ya que el Ni es capaz de reemplazar átomos de Ce hasta un 14-16% peso.

De los distintos catalizadores preparados, el catalizador que contiene un 20% Ni fue el que mejores propie-

dades catalíticas presenta como son una alta selectividad hacia H_2 (mayor al 95%) y una mayor estabilidad (en 45 horas de reacción solo se desactiva un 10% y aparentemente al analizar la curva de desactivación parece que llega a un pseudoequilibrio con una desactivación muy lenta).

Los catalizadores fueron analizados después de reacción y se observó que parte del Ni se va segregando de la estructura tipo fluorita, y este Ni libre es el causante de la desactivación por formación de coque. Pero un análisis detallado por microscopía electrónica de transmisión nos revela que existe dos tipos de residuos carbonosos, uno grafitico que el catalizador no es capaz de procesar, y otro residuo oxigenado que el catalizador convierte en H_2 y CO_2 . En la Figura 4 se muestra unas fotografías TEM del catalizador donde se observa el Ni segregado y los distintos tipos de carbono.

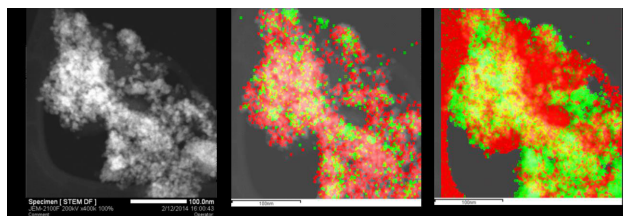


Figura 4. Fotografías TEM del catalizador (izquierda), mapa de composición de Ni (verde) y Ce (rojo) (centro) y mapa de composición de C (rojo) y O (verde).

REFERENCIAS

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Vely (2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*. 107(6): 2411-2502.
- [2] Y. Nakagawa, K. Tomishige (2011). Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Science & Technology*. 1(2): 179-190.
- [3] N.H. Tran, G.S.K. Kannangara (2013). Conversion of glycerol to hydrogen rich gas. *Chemical Society Reviews*. 42(24): 9454-9479.

Esteban Gallegos Suarez

Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica