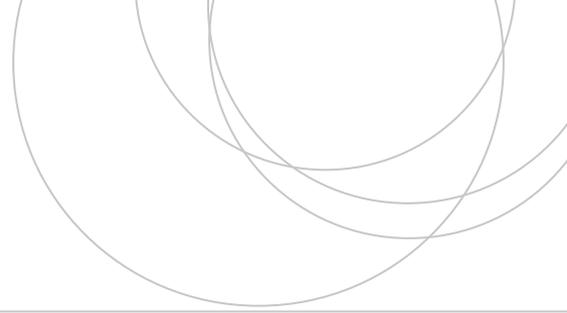




Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni para la hidroxigenación de glicerol

Autora:

Oihane Alconada Arciniega

Director:

Jose Luis Ayastuy Arizti

© 2021, Oihane Alconada Arciniega

Leioa, 15 de Febrero de 2021

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. GLICEROL.....	1
1.2. REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR) .....	2
1.3. CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL APR DE GLICEROL.....	4
1.4. HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE GLICEROL.....	5
2. OBJETIVOS.....	8
3. MATERIAL, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS .....	9
3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	9
3.1.1. Coprecipitación (CP) .....	9
3.1.2. Sol-gel (SG) .....	9
3.1.3. Síntesis de combustión en solución (SCS) .....	10
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	10
3.2.1. Fisisorción de gases.....	11
3.2.2. Difracción de rayos X (XRD) .....	12
3.2.3. Fluorescencia de rayos X (XRF) .....	13
3.2.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H <sub>2</sub> -TPR) .....	13
3.2.5. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	14
3.2.6. Quimisorción de H <sub>2</sub> .....	15
3.3. SISTEMA DE REACCIÓN .....	16
3.3.1. Equipo de la reacción.....	16
3.3.2. Procedimiento de reacción.....	17
3.3.3. Sistema de análisis.....	17
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	19
4.1.1. Fisisorción de gases.....	19
4.1.2. Difracción de rayos X (XRD) .....	20

4.1.3.	Reducción a temperatura programada con hidrógeno ( $H_2$ -TPR) .....	23
4.1.4.	Desorción a temperatura programada de amoníaco ( $NH_3$ -TPD) .....	26
4.1.5.	Quimisorción de $H_2$ .....	28
4.2.	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	29
4.2.1.	Conversión de glicerol ( $X_{\text{glicerol}}$ ).....	29
4.2.2.	Conversión a gas ( $X_{\text{gas}}$ ).....	30
4.2.3.	Distribución de productos líquidos.....	31
5.	RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	35
6.	NOMENCLATURA.....	37
6.1.	ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....	37
6.2.	VARIABLES.....	37
6.3.	SIMBOLOS GRIEGOS.....	38
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	39

## 1. INTRODUCCIÓN

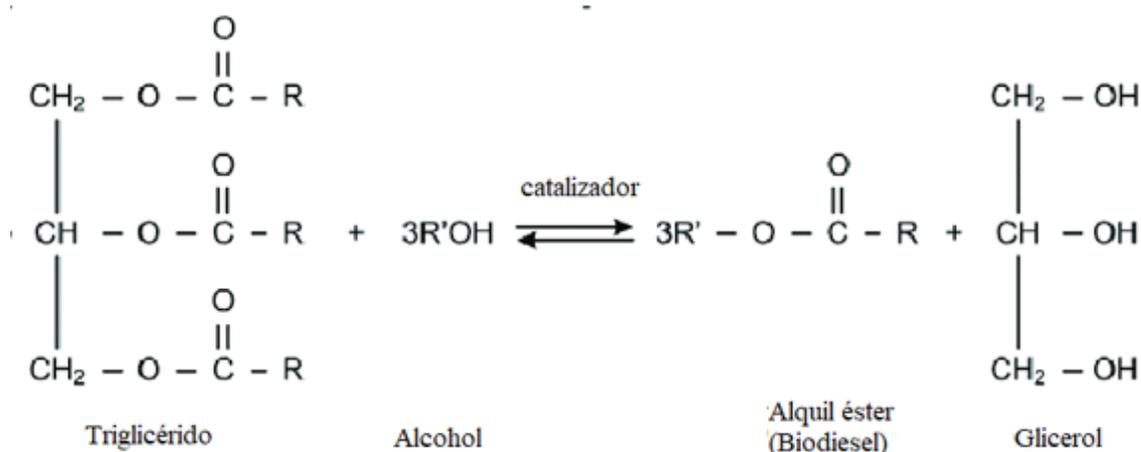
El continuo aumento de la demanda mundial de energía y el agotamiento de los combustibles fósiles hacen obligatorio el desarrollo de fuentes de energía renovables a escala industrial. Además, las emisiones de gases de efecto invernadero (especialmente CO<sub>2</sub>) asociadas con el uso de combustibles fósiles hacen una gran presión en la lucha contra el cambio climático. Debido a estas preocupaciones ambientales se hace obligatoria la reducción del consumo de estos combustibles (Cherubini, 2010). En esta línea, la sociedad está tomando conciencia de la necesidad de una economía ambientalmente sostenible, y la biomasa es la materia prima que puede ayudar a estas necesidades. No en vano, la biomasa se considera una materia prima para la Química Verde. Desde el punto de vista técnico, casi todos los productos químicos producidos a partir de recursos fósiles se pueden producir partiendo de materias primas derivadas de la biomasa. Además, la emisión de gases de efecto invernadero empleando la biomasa como materia prima es mucho menor que con su equivalente fósil. La opción más sencilla para abordar el desafío del calentamiento global es el uso de biomasa como materia prima para la producción de combustibles y productos químicos en las llamadas biorefinerías, en lugar de en las refinerías que emplean el gas natural y el petróleo.

Para la producción de biocombustibles y productos químicos, la biomasa debe ser despolimerizada y desoxigenada, debido a su alto contenido de oxígeno (Jin y cols., 2019). La producción de productos químicos de alto valor añadido, también llamados productos químicos plataforma (*platform chemicals*), requiere un grado de desoxigenación mucho menor que la producción de biocombustibles, ya que la presencia de oxígeno, a menudo, proporciona propiedades físicas y químicas valiosas al producto. Entre las diversas vías de utilización de materias primas derivadas de la biomasa, la conversión catalítica para producir productos de valor añadido es un enfoque prometedor para ayudar a la economía de la biorrefinería (Mäki-Arvela y Murzin, 2017). Se estima que las ventas de productos químicos de origen renovable representaron en 2012 aproximadamente el 9% de las ventas de productos químicos en todo el mundo y se espera que crezcan a un ritmo sostenido de un 4% anual (Takkellapati y cols., 2018). Entre las 12 moléculas plataforma más prometedoras identificadas por el DOE (Departamento de Energía de EEUU), y de fácil disposición, destaca el glicerol (Bozell y Petersen, 2010).

### 1.1. GLICEROL

El glicerol es un compuesto derivado de la producción del biodiésel. Como combustible, el biodiésel es un combustible renovable que constituye una alternativa prometedora al diésel de origen fósil, con un impacto ambiental positivo, no tóxico, biodegradable y con una emisión neta de CO<sub>2</sub> casi nula (el CO<sub>2</sub> que se emite en la combustión procede de biomasa). Las principales materias primas para la producción de biodiésel son la grasa animal, el aceite vegetal, el aceite de desecho y el aceite de microalgas (Chen y cols., 2021). Este biocombustible se produce comúnmente mediante la transesterificación de triglicéridos utilizando un alcohol en presencia de un catalizador, bien ácido o bien básico. Los alcoholes comúnmente utilizados son el etanol o el metanol, aunque cabe destacar que, desde el punto de vista de la protección del medio ambiente, el etanol es más ventajoso que el metanol, ya que puede obtenerse a partir de diversas fermentaciones de biomasa (Shafiei Alavijeh y cols., 2020). Además, el etanol tiene mayor miscibilidad que el metanol con los aceites vegetales, que favorece un mejor contacto durante la etapa de reacción. Además, el etanol también muestra una menor toxicidad que el metanol (Junior y cols., 2020).

El principal subproducto del proceso de producción del biodiesel es el glicerol (Figura 1). En la producción del biodiésel se genera aproximadamente un 10% de masa en glicerol, por lo que, a pesar de los beneficios ambientales del biodiésel, este escenario podría crear un excedente de glicerol bruto que no podría ser absorbido por su mercado actual, lo que podría causar problemas económicos y ambientales, obstaculizando el desarrollo de la industria del biodiésel.



**Figura 1.** Reacción de transesterificación de triglicérido mediante un alcohol para la producción de biodiesel.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, se suelen considerar dos opciones principales para tratar el glicerol derivado del proceso. La primera consiste en su purificación para su posterior uso en otras industrias como la alimentaria, la cosmética y la farmacéutica. Para poder ser utilizada en estas industrias debe ser refinada, haciendo costoso el proceso de purificación (Leoneti y cols., 2012). La segunda opción consiste en transformarlo en productos químicos empleando diferentes rutas de valorización. Entre ellas se encuentran la oxidación, la gasificación, el reformado con vapor, el reformado en fase acuosa y el reformado supercrítico, que permiten la producción de diferentes productos químicos y/o energéticos de valor añadido (hidrógeno, alcanos, propilenglicol, etilenglicol, etc.), mejorando así la economía y la sostenibilidad de las biorefinerías de biodiésel (Remón y cols., 2016).

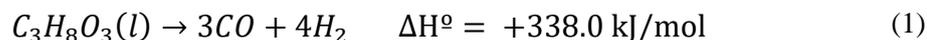
Una estrategia prometedora para obtener productos químicos de alto valor añadido a partir del glicerol es el proceso de Reformado en Fase Acuosa (APR, *Aqueous-Phase Reforming*), ideado por el grupo del profesor Dumesic en 2002 en la Universidad de Wisconsin (Cortright y cols., 2002).

## 1.2. REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR)

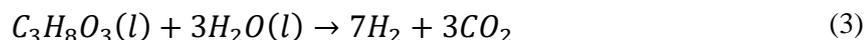
El reformado en fase acuosa (APR) es uno de los métodos más sencillos para la valorización del glicerol u otras moléculas orgánicas oxigenadas, que permite, mediante el ajuste apropiado de las propiedades físico-químicas de los catalizadores y las condiciones de operación, la producción de hidrógeno o de alcanos. El APR puede utilizarse para una especie de sustratos oxigenados, como la materia prima de hidrocarburos oxigenados procedentes de la biomasa (azúcares y polioles), residuos de Fisher-Tropsch o residuos de la industria alimentaria. El glicerol está dentro de la categoría de polioli.

El proceso APR es energéticamente ventajoso sobre el reformado de vapor convencional, ya que funciona a temperaturas más bajas y presiones moderadas, lo que elimina la necesidad de vaporizar la corriente de alimentación, con la ventaja del ahorro de energía que ello supone. Típicamente, el proceso APR se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 220-260 °C y a una presión moderada (30-50 bar), necesaria para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Mediante la selección adecuada de las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo espacial), las corrientes de alimentación y los catalizadores, el APR se puede utilizar para dirigirlo a la producción de hidrogeno o de alcanos y productos líquidos parcialmente desoxigenados. La menor temperatura de trabajo favorece el equilibrio de la reacción Water-Gas Shift (WGS), por lo que se puede obtener una corriente de hidrógeno con baja concentración de CO en un sólo reactor. Asimismo, debido a las menores temperaturas de operación, se minimizan las reacciones de descomposición indeseables y la desactivación por el coque (Reynoso y cols., 2018).

Este proceso implica las siguientes dos reacciones paralelas que producen hidrógeno: la descomposición de glicerol (Ecuación 1) y la WGS (Ecuación 2) para producir H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> mediante la eliminación de CO.

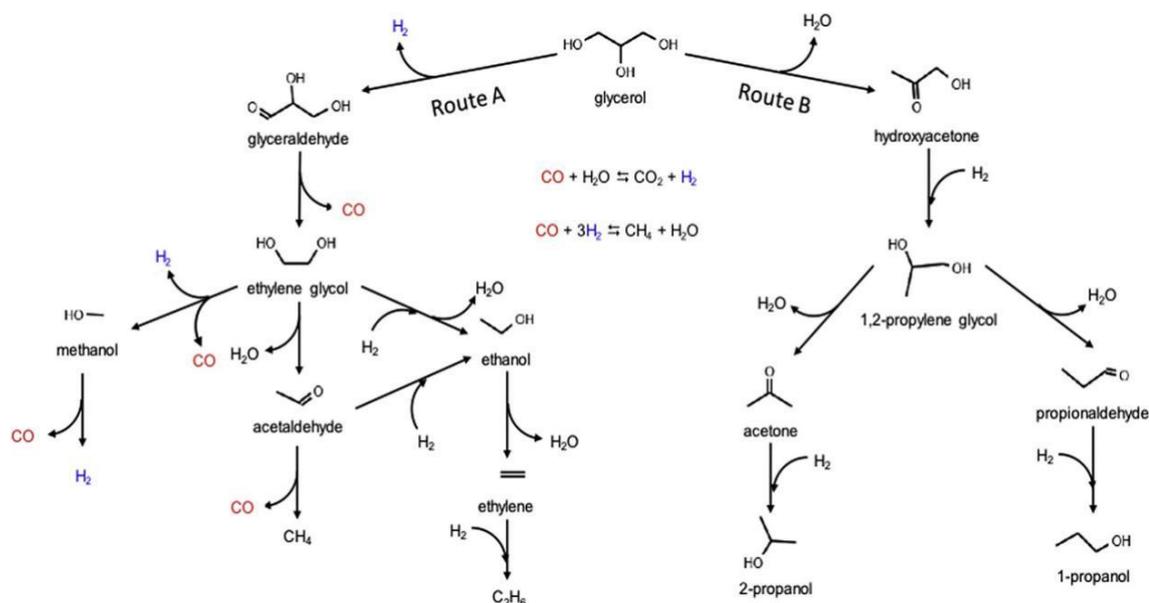


La reacción global (Ecuación 3) proviene de la suma de las reacciones paralelas (1) y (2):



donde idealmente, se obtienen 7 moles de hidrógeno de cada mol de glicerol reaccionado, junto con 3 moles de CO<sub>2</sub>.

Sin embargo, existen una serie de reacciones paralelas y en serie adicionales como la deshidratación, deshidrogenación, hidrogenólisis, condensación retro-aldol, etc, lo que hace del APR un proceso complejo donde se obtiene una amplia variedad de productos líquidos y gaseosos. En la Figura 2 se describe el esquema de una posible vía sobre la distribución de productos que se obtienen a partir del glicerol con catalizadores bifuncionales (función metálica y función ácida), que comprende dos rutas principales: deshidrogenación a gliceraldehído (ruta A), preferentemente catalizada por los sitios metálicos, y deshidratación a hidroxiacetona (ruta B), principalmente catalizada por los sitios ácidos.



**Figura 2.** Rutas de reacción de APR de glicerol con los catalizadores de níquel (Morales-Marín y cols., 2019).

La versatilidad de este proceso de valorización del glicerol permite su conversión *ad hoc* en productos químicos de distinta naturaleza para adaptarse a las necesidades del mercado, convirtiendo así este proceso en una ruta a medida muy prometedora para el tratamiento y la valorización del glicerol obtenido de la industria del biodiésel.

### 1.3. CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL APR DE GLICEROL

Durante los últimos años ha aumentado la cantidad de estudios centrados en el APR de diversos sustratos (etanol, etilenglicol, glicerol, xilitol, sorbitol, propanona, etc.) principalmente enfocados en la producción de hidrógeno o de alcanos. Los investigadores han examinado cómo afectan en el proceso la composición de la molécula a reformar y las concentraciones de las materias primas, los catalizadores con diferentes metales activos, los promotores y soportes, las variaciones en las condiciones de reacción y algunos diseños de reactores. Sin embargo, y a diferencia con el reformado con vapor, que es una tecnología madura, el proceso de reformado en fase acuosa aún sigue siendo investigado solamente a escala de laboratorio. Es necesario seguir investigando para optimizar la productividad del proceso y lanzar el APR a escalas más próximas a la comercialización, sobre todo enfocando a aumentar las velocidades de reacción (Coronado y cols., 2016).

Entre los catalizadores más eficientes para la reforma en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados, destacan, el platino, el rutenio y en general, los metales del Grupo VII. Estos metales se caracterizan por presentar una alta actividad APR, ya que promueven la ruptura de enlaces C-C (Davda y cols., 2005). Materiales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, o el carbón activo (AC) se utilizan frecuentemente como soporte de estos metales activos (Domínguez-Barroso y cols., 2019).

Cuando el objetivo del proceso APR es maximizar la producción de hidrógeno, entonces se requieren catalizadores que promuevan la ruptura del enlace C-C y la reacción WGS (que elimina el CO produciendo aún más H<sub>2</sub>). Además, la actividad en la ruptura de los

enlaces C-O y la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> (metanación) deben ser minimizados. La conversión con agua de CO en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> por vía de la reacción WGS se ve favorecida por metales como el cobre, el cobalto y el rutenio (Davda y cols., 2005). No obstante, el catalizador de platino soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido reconocido como uno de los más activos y debido a su actividad moderada en la ruptura de enlaces C-C y C-H y su baja capacidad de metanación y actividad Fischer-Tropsch (Morales-Marín y cols., 2019). Este catalizador ha sido seleccionado debido a las altas conversiones de carbono, la selectividad hacia el hidrógeno y la baja producción de alcanos (Shabaker y cols., 2003). Además, la actividad de los catalizadores basados en el platino puede mejorarse para promover la deshidrogenación de los compuestos oxigenados, por ejemplo, aumentando la disponibilidad de sitios activos de metales (Coronado y cols., 2016).

En los últimos años, los catalizadores a base de níquel han atraído considerable atención al proceso APR debido a criterios económicos, además de su elevada actividad intrínseca en la ruptura de los enlaces C-C, especialmente por partículas metálicas de pequeño tamaño. El níquel soportado sobre  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ha sido ampliamente investigado debido a las propiedades de textura adecuadas.

El amplio uso del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debe a su resistencia química y mecánica, y a una gran superficie específica que favorece la dispersión de los metales. Sin embargo, en condiciones hidrotermales típicas del proceso APR,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede hidratar y transformarse en boehmita ( $\gamma$ -AlOOH), con alteración significativa de su superficie y acidez. Esto puede provocar una disminución de la actividad debido a la disolución del soporte y la sinterización de las partículas metálicas (Morales-Marín y cols., 2019).

Por tanto, debido a las condiciones de operación de la APR, se han investigado rutas de mejora en las prestaciones de los catalizadores de níquel, donde ha destacado la espinela cubica de aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) por sus buenas propiedades físico-químicas con una alta estabilidad térmica (Neto y cols., 2017), la cual se puede proteger de la sinterización bajo una atmosfera reductora.

#### **1.4. HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE GLICEROL**

En el proceso para convertir materias primas derivadas de la biomasa en combustibles y productos químicos de alto valor añadido, debe reducirse su contenido de oxígeno (Alonso y cols., 2012). El exceso de oxígeno se puede eliminar mediante reacciones de descarboxilación/descarbonilación o hidrodeseoxigenación (HDO). La reacción HDO es una combinación de hidrogenólisis (ruptura del enlace C-O por H<sub>2</sub>) y deshidratación (ruptura del enlace C-O mediante la eliminación de H<sub>2</sub>O).

Las reacciones de descarboxilación/descarbonilación implican la ruptura de los enlaces C-C y, por lo tanto, pueden producir una reducción en la longitud de la cadena de carbono, lo que no es deseable para combustibles y productos químicos (Petrus y Noordermeer, 2006). Por el contrario, mediante la reacción HDO, se produce la ruptura selectiva de los enlaces C-O sobre C-C, y se obtienen productos con el mismo número de carbonos de la materia prima original. Otras ventajas de la reacción HDO con respecto a la descarboxilación/descarbonilación son: (i) es más respetuoso con el medio ambiente porque, idealmente, la reacción de HDO elimina oxígeno produciendo H<sub>2</sub>O en lugar de CO<sub>2</sub>; (ii) da productos altamente funcionalizados, que son fáciles de transformar en otros productos de valor agregado.

La HDO de polioles derivados de biomasa oxigenada puede enfocarse en la producción de alcanos para su uso como combustibles o en la producción de un grupo de productos líquidos altamente funcionalizados, que preferiblemente posean una sola funcionalidad de oxígeno (cetonas, aldehídos, alcoholes y heterociclos), llamados grupos monofuncionales. Para el primer objetivo, es necesaria la eliminación completa de oxígeno, mientras que, para el segundo objetivo, se requiere una desoxigenación parcial para mantener la funcionalidad.

La HDO es una reacción hidrogenolítica en la que la eliminación del átomo de oxígeno del reactivo se produce en presencia de  $H_2$ . La baja solubilidad del hidrógeno molecular en disoluciones acuosas hace necesarias altas presiones de  $H_2$  que, además de los problemas de seguridad, tienen un impacto negativo en la economía del proceso (Gilkey y Xu, 2016). Como alternativa, el hidrógeno necesario para HDO puede producirse *in situ*, lo que puede realizarse mediante dos enfoques diferentes: (i) mediante el reformado en fase acuosa (APR) del alcohol; (ii) a través de una vía conocida como Hidrogenación por Transferencia Catalítica (CTH), usando una molécula donante de hidrógeno (generalmente, alcoholes pequeños o ácido fórmico). El último enfoque necesita una separación y reciclaje adicionales para separar el donante de hidrógeno no convertido.

Además, esta reacción puede generar una amplia variedad de productos, dependiendo del poliol y las velocidades relativas de ruptura del enlace C-C frente a C-O. Si se desean alcanos o compuestos oxigenados más grandes, debe inhibirse la ruptura del enlace C-C y aumentar la velocidad de ruptura del enlace C-O; en cambio, si se desean alcanos y compuestos oxigenados más pequeños, debe aumentarse la velocidad relativa de ruptura del enlace C-C frente a la ruptura del enlace C-O. En este sentido, los productos de HDO pueden clasificarse por el número de enlaces C-O disociados por el grupo monofuncional obtenido. Las reacciones que ocurren durante el proceso incluyen deshidratación, ciclación, deshidrogenación, descarbonilación, hidrogenólisis y condensación retro-aldólica.

El equilibrio económico de la producción de biodiésel está limitado por el bajo precio del glicerol, su principal producto secundario; sin embargo, es posible añadir valor desarrollando nuevos procesos catalíticos basados en el glicerol, es decir, para producir productos químicos de interés industrial como la acroleína, el ácido glicérico, el ácido láctico o los propanoides.

En la Figura 2 aparecen, también, los principales productos que se pueden producir a partir de la HDO del glicerol. Como se ha mencionado anteriormente, los productos de glicerol de la reacción pueden clasificarse por el número de enlaces C-O disociados, donde con una ruptura del enlace C-O, el glicerol puede convertirse en 1,2-propanediol (1,2-propilenglicol) o en 1,3-propanediol; con la ruptura de dos enlaces C-O, en alcohol alílico (propanal o propionaldehído) y en propanol; y mediante la ruptura de todos los enlaces C-O, en propileno y propano.

Entre estos compuestos, el 1,2-propilenglicol es un importante producto químico de valor medio con una producción anual de aproximadamente 1 Mt en los Estados Unidos. Se utiliza en la preparación de resinas de poliéster, productos farmacéuticos, cosméticos, fragancias y pinturas, entre otros productos. También puede utilizarse como una alternativa menos tóxica a los agentes descongelantes a base de etilenglicol. La actual síntesis industrial de 1,2-propilenglicol a partir de no renovables implica la hidrólisis de óxido de propileno con agua a temperaturas entre 125 y 200 °C y 2 MPa de presión (Ardila

y cols., 2017). Por lo tanto, para la viabilidad económica de la industria biodiesel este compuesto puede ser producido mediante la HDO.

Por lo tanto, para favorecer la HDO con hidrógeno generado *in situ*, el catalizador debe equilibrar adecuadamente su actividad de hidrogenación/deshidrogenación (que requiere de sitios metálicos) y su actividad en la deshidratación (que ocurre en sitios ácidos).

Se ha demostrado que el precursor catalítico  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , una vez reducido por encima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , produce un catalizador consistente en níquel metálico de un tamaño nanométrico soportado en una mezcla de alúmina y aluminato de níquel subestequiométrico, que muestra una gran actividad en la producción de hidrógeno. Además, presenta sitios ácidos en su superficie que favorecen la deshidratación de glicerol y las reacciones de hidrogenación (Shokrollahi Yancheshmeh y cols., 2020) por lo que la hipótesis de partida es que será eficaz en la reacción HDO de glicerol.

## 2. OBJETIVOS

Actualmente, las principales fuentes de energía explotadas provienen de recursos fósiles, como el petróleo y el gas natural. El agotamiento de estas fuentes de energía y la contaminación causada por el continuo aumento de la demanda energética hacen necesario el desarrollo de fuentes de energía renovables. Como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles destaca la biomasa para la producción de productos químicos en las llamadas biorrefinerías. El biodiesel es un combustible renovable derivado de la biomasa que genera una gran cantidad de glicerol como subproducto que debe ser tratado para la rentabilidad de las biorrefinerías.

Para ello, en este Trabajo de Fin de Grado se va a estudiar la reacción hidrogenación (HDO) del glicerol con hidrógeno generado *in situ* mediante su reformado en fase acuosa (APR), utilizando el precursor catalítico de espinela de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) para la producción de productos líquidos de alto valor añadido.

Para llevar a cabo el cumplimiento del objetivo general, destacan varias tareas a realizar:

- (i) Sintetizar el catalizador mediante tres métodos para estudiar el efecto de las condiciones de preparación en el sólido final.
- (ii) Caracterizar los catalizadores sintetizados para estudiar sus propiedades físico-químicas.
- (iii) Evaluar la actividad de los tres catalizadores en la HDO.
- (iv) Estudiar la relación del rendimiento de los catalizadores en la reacción HDO con sus propiedades físico-químicas.
- (v) Determinar si el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  es adecuado para el proceso.

### 3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS

En este apartado se describen los materiales, métodos y equipos utilizados durante el desarrollo del Trabajo Fin de Grado. Por una parte, se especifican los reactivos y la metodología utilizada en los tres métodos diferentes de la síntesis de catalizadores basados en aluminato de níquel. A continuación, se resumen las diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores, calcinados, reducidos y tras ser usados en la reacción. Por último, se describe la evaluación del catalizador en el equipo de reacción detallando las condiciones de operación y el sistema de análisis de reactivos y productos.

#### 3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

En este proyecto se ha sintetizado espinela de aluminato de níquel de composición estequiométrica ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) mediante tres diferentes procedimientos que, previsiblemente, afecten a las propiedades físico-químicas. Los métodos de síntesis elegidos son: Coprecipitación (CP), Sol-gel (SG) y Síntesis de combustión en disolución (SCS).

##### 3.1.1. Coprecipitación (CP)

Para llevar a cabo la síntesis mediante el método de coprecipitación se han utilizado como sales precursoras acetato de níquel tetrahidrato,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*Acros*, 99%), y nitrato de aluminio nonahidrato,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*, 98%). En un vaso de precipitados de 1 L se disuelven las sales precursoras de ambos metales en agua desionizada (en una proporción molar  $\text{Ni}/\text{Al}=1/2$ ), y se mantiene bajo continua agitación. A dicha disolución, que se mantiene a temperatura ambiente, se ha adicionado, gota a gota, una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,6 M) para ajustar el pH de la mezcla a 8,0, lo que provoca la precipitación del sólido. Esta suspensión que se forma se envejece durante 30 minutos en las mismas condiciones de agitación y temperatura antes de ser centrifugada y lavada en el filtro de vacío, con agua desionizada a 90 °C, para eliminar restos del amoníaco. A continuación, el sólido resultante se seca en una estufa a 110 °C durante aproximadamente 24 h y finalmente, se calcina en atmósfera estática de aire en una mufla a 850 °C durante 4 h, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, que es la etapa principal para formar la fase de espinela. El catalizador obtenido con este método se ha denominado  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CP}$ .

##### 3.1.2. Sol-gel (SG)

En la síntesis mediante el método de sol-gel, en un vaso de precipitados de 150 mL se disuelven las sales precursoras de ambos metales. En este caso, el precursor del níquel utilizado ha sido nitrato de níquel hexahidrato  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*, 99%), mientras el precursor del aluminio ha sido el nitrato de aluminio nonahidrato. Ambas sales se disuelven en agua desionizada (en una proporción molar  $\text{Ni}/\text{Al}=1/2$ ). A esta mezcla, que se mantiene agitada a temperatura ambiente, se ha adicionado una disolución acuosa de ácido cítrico (*Sigma-Aldrich*, 5%) (ajustado a moles de ácido cítrico/moles metales = 1,2), gota a gota. Seguidamente, la disolución se ha mantenido en agitación durante 1 h, a temperatura ambiente. Posteriormente, se calienta en una placa calefactora hasta 70 °C (medidos con un termopar inmerso en la disolución), lo que permite que el disolvente (agua) se evapore de manera progresiva, generándose un gel de color verdoso, característico del níquel. Cuando la viscosidad de este gel es lo suficientemente elevada, se transvasa a un crisol cerámico, donde se calcina, en una mufla, a 850 °C durante 4 h,

con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El catalizador sintetizado mediante este método se ha identificado como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG.

### 3.1.3. Síntesis de combustión en disolución (SCS)

La síntesis de la espinela de níquel mediante la combustión en disolución se ha llevado a cabo en un vaso de precipitados de 250 mL, donde se disuelven las sales precursoras de ambos metales (nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de aluminio nonahidratado) en agua desionizada (en una proporción molar Ni/Al=1/2). Sobre esta disolución en continua agitación y a temperatura ambiente, se bombea, mediante una bomba peristáltica, una disolución de urea (*Fluka*, 99,5%) con un caudal de 2 mL/min, de relación molar urea/moles totales de metal = 2,5. A continuación, sobre una placa calefactora, la disolución se calienta hasta 70 °C (manteniendo la agitación) de forma que se evapora el agua y la disolución vaya formando un gel. Cuando la viscosidad del gel es lo suficientemente alta, el vaso de precipitado con el gel se introduce en el horno precalentado a 350 °C, donde se genera una autoignición instantánea, donde los nitratos actúan como agentes oxidantes y la urea como combustible. Finalmente, el sólido así obtenido se calcina a 850 °C en la mufla durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. A este catalizador se le ha asignado el código NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS.

## 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para analizar las diferencias en el comportamiento catalítico de una serie de catalizadores en una reacción dada, es importante conocer las propiedades físico-químicas de ellos con las cuales correlacionar. En este apartado se van a detallar las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores, describiendo brevemente el fundamento de cada técnica, el equipo experimental y los protocolos empleados.

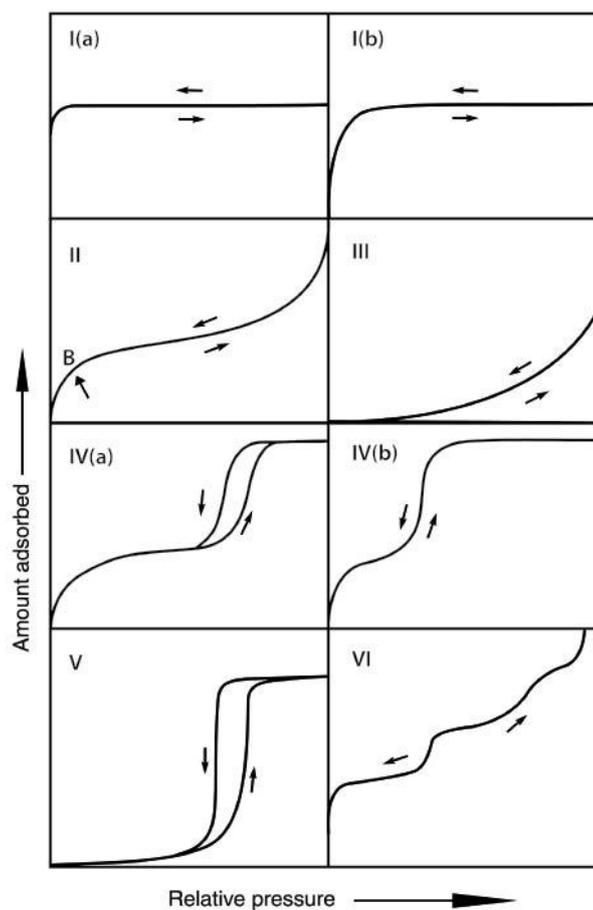
Los catalizadores sintetizados en este trabajo deben ser reducidos para que sean activos en la producción de hidrógeno mediante el reformado de glicerol. Por tanto, muchas de las caracterizaciones se han llevado a cabo con los sólidos previamente reducidos. En algunos equipos de caracterización no es posible la reducción *in situ*. En estos casos, los sólidos se han reducido *ex situ*, en un horno externo. Debido a la extrema facilidad de oxidación del níquel metálico en contacto con el aire, antes de sacar del reactor han sido pasivados (mediante oxidación suave). Tanto para la reducción como para la posterior pasivación, se ha empleado un reactor tubular de cuarzo inmerso dentro de un horno vertical. El sólido es colocado entre dos lechos de lana de cuarzo, y se mide y registra continuamente la temperatura del lecho con un termopar. El protocolo de reducción consiste en hacer circular, en flujo ascendente, una corriente de 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50 mL/min) mientras sube la temperatura hasta la temperatura deseada (700 °C) con una rampa de 5 °C/min, y manteniéndola durante 1 h. Una vez terminada esta etapa, se procede con la pasivación, para lo cual se enfría la muestra en un flujo de nitrógeno puro hasta aproximadamente 10 °C (para conseguir estas temperaturas tan bajas se refrigera el exterior del reactor mediante una corriente de aire refrigerado en una trampa de frío). Cuando la temperatura del sólido reducido se estabiliza en 10 °C, se hace circular a través del lecho una corriente de O<sub>2</sub> en inerte (He y N<sub>2</sub>) con una concentración del 2,5% O<sub>2</sub> durante 15 minutos. Esta concentración tan baja de oxígeno, y la temperatura de oxidación, es suficiente como para oxidar las capas más externas del níquel y proteger el núcleo metálico. Los catalizadores reducidos externamente se han nombrado añadiendo una R al principio de su nombre (R-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP, R-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG, R-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS)

### 3.2.1. Fisorción de gases

La fisorción de gases consiste en la adsorción de un gas (adsorbato) en un sólido (adsorbente) y su estudio permite evaluar sus propiedades texturales, como el área superficial (mediante el método Brunauer, Emmett y Teller, BET) y el volumen de los poros y distribución del tamaño de los poros (mediante el método Barrett, Joyner y Halenda, BJH). Esta técnica se ha realizado tanto para los sólidos calcinados y como para los catalizadores previamente reducidos a 700 °C y pasivados, como se ha explicado anteriormente.

Para ello, se ha empleado el equipo *Micromeritics* modelo *TRISTAR II*, utilizando como gas adsorbato nitrógeno ( $N_2$ ) a su temperatura de ebullición (-196 °C). El adsorbato se pone en contacto con la superficie del catalizador sólido formando una monocapa alrededor de este. De este modo, el área superficial del catalizador sólido puede determinarse cuantificando el número de moléculas de gas absorbidas. El volumen de  $N_2$  absorbido a diferentes presiones de equilibrio, tanto en el sentido de aumento como disminución, representa la isoterma de adsorción y desorción, respectivamente.

En la Figura 3 se muestran los 6 tipos de isotermas existentes, según la clasificación de IUPAC. Esta clasificación se ha utilizado para la identificación del tipo de porosidad de las muestras estudiadas.



**Figura 3.** Clasificación y forma de las isotermas de adsorción según la IUPAC (Thommes y cols., 2015).

Las isothermas de tipo IV se dan en los adsorbentes mesoporosos (por ejemplo, muchos geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos). El comportamiento de adsorción en los mesoporos viene determinado por las interacciones de adsorción y también por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. En este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos, que toma el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II, es seguida por la condensación de los poros lo que produce histéresis (Thommes y cols., 2015).

### 3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*,) es ampliamente utilizada para determinar la estructura interna de los sólidos cristalinos (materia ordenada) dependiendo de las interacciones de los rayos X al atravesar la muestra, para así realizar la identificación de fases cristalinas y el estudio morfológico.

El análisis se ha llevado a cabo con las muestras en polvo ya que de este modo todos los cristales orientados al azar quedan expuestos al haz de rayos X. Mientras la muestra gira obteniendo diferentes ángulos de incidencia del rayo ( $\theta$ ), el detector gira a su vez con un ángulo doble ( $2\theta$ ), obtenido así un espectro llamado difractograma que representa la difracción de los rayos X en diferentes direcciones  $2\theta$  e intensidades, características de cada fase cristalina.

La base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) establecida por el ICDD (*International Centre of Diffraction Data*) recoge los difractogramas propios de cada fase cristalina permitiendo la comparación con los difractogramas experimentales para identificar de las diferentes fases presentes en la muestra. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciado, índices de Miller, etc.

Por otro lado, con los datos de un difractograma se puede cuantificar el tamaño de cristal de una fase detectada (pico de intensidad máxima), analizando la posición, la intensidad, la anchura a media altura y la forma de los picos de difracción, mediante la ecuación de Scherrer, (Ecuación 4):

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta_{neto} \cos \theta} \quad (4)$$

donde  $\tau$  es el tamaño del cristal,  $K$  el factor de forma (0,89 para cristales esféricos),  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación X utilizada (1,5418 Å para tubo de cobre) y  $\beta_{neto}$  el ensanchamiento neto del pico de difracción. Para el cálculo del ensanchamiento neto se ha aplicado la ecuación de Warren (Ecuación 5):

$$\beta_{neto} = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (5)$$

donde  $\beta_{obs}$  corresponde a la anchura experimental observada, es decir, la anchura a media altura y  $\beta_{ins}$  la anchura experimental (0,09 ° para el difractómetro empleado en el equipo).

El tamaño de la red cristalina de estructura cúbica se estima mediante el parámetro de red denominado "a" de acuerdo a la ley de Bragg (Ecuación 6):

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

donde  $d$  es el espaciado interplanar y está en función de los índices de Miller ( $h$   $k$   $l$ ) de acuerdo a la Ecuación 7.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

El análisis se ha llevado a cabo para los catalizadores en estado calcinado, en estado reducido y tras usarlos en la reacción, en los laboratorios de SGIker de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU (en adelante, SGIker).

### 3.2.3. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF, *X-Ray Fluorescence*) es una técnica empleada para la determinación y cuantificación de los elementos presentes en las muestras sólidas. Esta técnica utiliza una fuente de radiación X que expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes y el exceso energético resultante se emite en forma de radiación X fluorescente, con una longitud de onda característica de cada elemento y una intensidad proporcional a la concentración del mismo.

El análisis se ha realizado en los laboratorios de SGIker, permitiendo cuantificar la cantidad de Ni presente en los catalizadores calcinados.

### 3.2.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR)

La técnica de la reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*) permite determinar la capacidad de reducción del catalizador midiendo la temperatura necesaria para lograr un grado de reducción específico, lo cual permite identificar las diferentes fases del metal y las interacciones con los alrededores.

En el análisis H<sub>2</sub>-TPR, el sólido se reduce mediante una corriente gaseosa de H<sub>2</sub> diluido en un gas inerte, normalmente argón (Ar), a medida que la temperatura aumenta linealmente a velocidad constante. De esta manera el elemento oxidado se reduce al reaccionar con el hidrogeno para formar el metal y produciendo vapor de agua. A medida que el proceso avanza, se detectan y cuantifican los consumos de hidrógeno. Este análisis se ha realizado para los catalizadores calcinados, realizando dos experimentos para cada sólido. En primer lugar, para se ha realizado un TPR completo calentándolo hasta 950 °C (TPR<sub>950</sub>), que permite identificar y cuantificar las fases presentes. Por otra parte, con una muestra inicial diferente, se ha llevado a cabo otro experimento consistente en realizar dos TPR consecutivos: en primer lugar, reduciéndolo hasta 700 °C (TPR<sub>700</sub>) y manteniéndolo durante 1 h (para simular las condiciones previas a la reacción) y posteriormente, un segundo análisis hasta 950 °C (TPR<sub>700-950</sub>). Esta secuencia permite cuantificar la proporción de níquel reducido a 700 °C, ya que la reacción se realizará en esas condiciones.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se han llevado a cabo en el equipo *AutoChem II* de *Micromeritics* dotado con un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) para la obtención de datos. Para ello, las muestras de los catalizadores sólidos (70-80 mg) se han colocado en un reactor de cuarzo en forma

de U, entre dos lechos de lana de cuarzo. El reactor se ha introducido en el horno del equipo y se han escrito y ejecutado los protocolos.

Principalmente, tanto en la TPR<sub>950</sub> como en la doble secuencia (TPR<sub>700</sub> y TPR<sub>700-950</sub>), se ha realizado un pretratamiento circulando un flujo de 50 mL/min de helio (He) a 550 °C durante 1 h para limpiar la superficie, y luego se ha enfriado a 50 °C en el mismo flujo.

Posteriormente se ha llevado a cabo la TPR<sub>950</sub> con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, haciendo circular a través del lecho una corriente gaseosa de 50 mL/min de 5% H<sub>2</sub>/Ar. Una vez alcanzada la temperatura de 950 °C se ha mantenido durante 1 h. En el caso de la doble TPR, primero se ha reducido el catalizador a 700 °C durante 1 h (TPR<sub>700</sub>) y seguidamente, después de disminuir la temperatura hasta 50 °C en flujo de He, se ha vuelto a realizar una segunda rampa, con el mismo protocolo que la primera, hasta 950 °C, manteniéndola 1 h (TPR<sub>700-950</sub>). El consumo de H<sub>2</sub> se ha monitoreado en un TCD previamente calibrado. Para evitar que el agua formada en la reducción enmascare la señal de H<sub>2</sub>, se ha utilizado una trampa de frío a la temperatura de fusión del isopropanol (-90 °C, aproximadamente).

El porcentaje de níquel que se reduce tras 1 h a 700 °C se ha calculado a partir de los consumos de H<sub>2</sub> de la TPR<sub>950</sub> y la TPR<sub>700-950</sub>, según la Ecuación 8:

$$Ni_{reducido}(\%) = 100 \frac{TPR_{950} - TPR_{700-950}}{TPR_{950}} \quad (8)$$

Cabe mencionar que el contenido inicial de níquel de los precursores sintetizados se ha estimado a partir del H<sub>2</sub> consumido en la TPR<sub>950</sub>, asumiendo una relación H<sub>2</sub>:Ni de 1:1, el cual se ha confirmado mediante XRF.

### 3.2.5. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD)

La desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (TPD, *Temperature Programmed Desorption*) permite caracterizar la acidez superficial de los catalizadores utilizando amoníaco (molécula de carácter básico) como molécula sonda.

Esta técnica está basada en la adsorción de un gas, en este caso amoníaco (NH<sub>3</sub>), sobre un sólido y la posterior desorción mediante un aumento progresivo de temperatura, obteniendo un registro de la cantidad desorbida gracias al detector de conductividad térmica (TCD). Típicamente se suele utilizar amoníaco como molécula sonda ya que es una molécula básica estable y se adsorbe fuertemente sobre los centros ácidos de diferente fuerza. El hecho de que el adsorbato interaccione con los centros ácidos con diferente fuerza hace que la desorción se produzca a diferentes temperaturas. De este modo, midiendo la desorción de amoníaco a medida que aumenta la temperatura se puede obtener la fortaleza de los centros ácidos dependiendo de la temperatura de los picos de desorción.

Los análisis de NH<sub>3</sub>-TPD se han realizado en el equipo *Micromeritics AutoChem 2920*. Primero se realiza un acondicionamiento de las muestras durante 0,5 h circulando He a 550 °C, para limpiar la superficie. Seguidamente, después de enfriar la muestra a 50 °C en flujo de He, se lleva a cabo una preredución a 700 °C con una corriente de 5% H<sub>2</sub>/Ar (rampa de calentamiento de 10 °C/min, 1 h estable una vez alcanzada la temperatura final). A continuación, se enfría hasta 90 °C con helio para realizar la inyección de los

pulsos de amoniaco utilizando un flujo de 50 mL/min de una corriente 2% NH<sub>3</sub>/He durante 0,5 min, inyectándose un total de 0,5 mL de NH<sub>3</sub> en cada pulso. Finalmente, se realiza la desorción a temperatura programada, elevando la temperatura de la muestra hasta 850 °C una rampa de 10 °C/min, mientras fluye continuamente un fujo de He. Mediante la cuantificación del amoniaco quimisorbido se calcula la acidez total, mientras el perfil del TPD permite conocer la distribución de fuerzas de la acidez.

### 3.2.6. Quimisorción de H<sub>2</sub>

En la reacción HDO del glicerol mediante hidrógeno generado *in situ* el Ni metálico es la fase metálica activa del catalizador, por lo que se ha cuantificado su superficie metálica accesible y su dispersión mediante la quimisorción estática de H<sub>2</sub>, llevada a cabo un equipo *Micromeritics* de modelo *ASAP 2020*.

Esta técnica consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal activo. Se han realizado dos isotermas: en la primera isoterma se cuantifica el hidrógeno total adsorbido (quimisorbido y fisisorbido); tras una desgasificación de la muestra a vacío, se realiza la segunda isoterma, que cuantifica el hidrógeno fisisorbido. Por tanto, la diferencia entre ambas cantidades es el hidrógeno adsorbido químicamente.

El área superficial del níquel metálico por gramo de muestra se ha estimado mediante la Ecuación 9:

$$S_{Ni^0} = \frac{n_{H_2,quim} N_A A_{at} b}{g_{cat}} \quad (9)$$

donde  $n_{H_2,quim}$  hace referencia a la cantidad de moles de H<sub>2</sub> que se han quimisorbido,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  átomos/mol),  $A_{at}$  corresponde al área atómica del níquel metálico ( $0,065 \text{ nm}^2/\text{átomo}$ ) y  $b$  es el factor estequiométrico (donde se ha empleado una relación atómica H:Ni de 1:1,  $b = 1$ ).

La dispersión del Ni metálico se ha calculado a partir de la Ecuación 10 teniendo en cuenta que a 700 °C (temperatura a la que se reduce el precursor, durante 1 h, previo a la reacción) no se ha reducido todo el níquel contenido en el sólido, especialmente el que se encuentra en forma de espinela aluminato de níquel.

$$D_{Ni} = \frac{\text{Átomos de Ni expuestos}}{\text{Átomos de Ni reducidos}} \quad (10)$$

Los átomos de níquel expuestos se han calculado a partir los moles de hidrógeno que se han quimisorbido, y los átomos de níquel reducidos mediante TPR<sub>700</sub>, a partir de la fracción de níquel reducida, una vez conocido el contenido de níquel en cada catalizador.

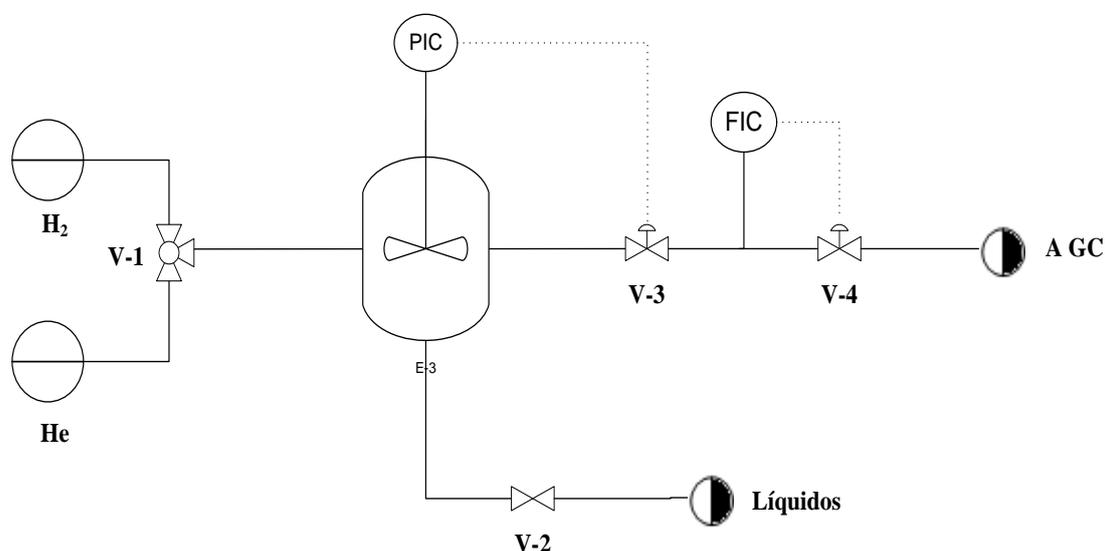
Con el objetivo de obtener estas características se ha diseñado un protocolo experimental en el equipo. Antes de empezar con el experimento, se ha llevado a cabo una desgasificación hasta conseguir un vacío de 10 μmHg, comprobando que no existe ninguna fuga. Primeramente, se ha realizado una purga con He para así limpiar las conducciones del sistema, seguida de una desgasificación a vacío a 350 °C durante 1 h más 0,5 h a vacío a 100 °C. Como los sólidos que se introducen en el reactor han sido reducidos a 700 °C en horno externo y posteriormente pasivados, la temperatura necesaria

para reducir las capas pasivadas de NiO es muy inferior (350 °C, 1 h). Una vez se han reducido en estas condiciones, se desgasifica a alto vacío a 360 °C durante 1,5 h y se baja la temperatura hasta 35 °C, temperatura a la cual se realizan las dos isotermas consecutivas de adsorción de H<sub>2</sub>, con desgasificación entre ambas.

### 3.3. SISTEMA DE REACCIÓN

#### 3.3.1. Equipo de reacción

Los catalizadores sintetizados se han probado en la reacción HDO del glicerol con hidrógeno generado *in situ* mediante su reformado en fase acuosa. Estos estudios se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de mezcla (cuyo esquema se muestra en la Figura 4), diseñado para trabajar a altas presiones y temperaturas moderadas, donde se han minimizado la transferencia de masa y energía.



**Figura 4.** Diagrama de flujo del equipo experimental de reacción.

El equipo consta de un reactor de acero inoxidable de aproximadamente 300 cm<sup>3</sup> con un diámetro exterior e interior de 52,5 mm y 45,5 mm, respectivamente. El reactor dispone de un termopar que hace posible controlar la temperatura mediante un controlador de tipo PID. Para soportar el tubo en el reactor, en el equipo figura un soporte metálico con tornillos roscados que acopla el tubo al sistema de refrigeración y agitación. Por otra parte, las líneas de entrada de los gases (H<sub>2</sub> para la prereducción *in situ* y He para presurizar el sistema de reacción) están conectadas a un medidor-controlador de flujo másico (*Bronkhorst*) para la regulación del caudal y se disponen de unas válvulas para poder direccionar el flujo de estas. Los gases fluyen desde las botellas (a una presión mayor que la del reactor) a través de las tuberías hasta llegar a una válvula de tres vías que direcciona el flujo por *bypass* (provocando la mezcla de los productos gaseosos a la salida del reactor) o al interior del reactor (originando el borbotado de la mezcla líquida). Además, el equipo dispone de una válvula con el que se puede extraer una muestra del líquido contenido, que antes de pasar por la válvula atraviesa un filtro de partículas con el objetivo de retener en él el catalizador.

### 3.3.2. Procedimiento de la reacción

Inicialmente, 1 g del catalizador (tamaño de partícula <0,04 mm) previamente pasivado se reduce *in situ* en el reactor a 350 °C durante 1 h para realizar la activación del catalizador, haciendo circular por el interior del reactor un flujo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> puro. Al finalizar, se purga el reactor repetidas veces con He, para eliminar las trazas de hidrógeno que pudieran quedar en el reactor.

A continuación, se depositan en el reactor 150 mL de la mezcla de glicerol y agua (10% glicerol en peso) mediante una jeringa manual, se presuriza a 35 bar con He y se pone en marcha el programa de temperatura. La mezcla de la reacción se calienta hasta 235 °C mediante una manta calefactora sin agitación, para que no haya reacción hasta lograr la temperatura deseada. Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada se pone en marcha la agitación a 1000 rpm (previamente optimizado para minimizar las limitaciones difusionales). Mientras tanto, se hace circular externamente un flujo de 30 mL/min de helio para mantener la presión de operación.

La reacción tiene una duración de 5 h (el tiempo 0 se toma cuando la mezcla alcanza la temperatura de reacción, que es cuando se comienza la agitación). Con una frecuencia de 1 h se han extraído muestras de la mezcla líquida para poder analizar los productos formados a medida que la reacción avanza. Estas muestras (2 mL) se han recogido en viales y se han sellado para ser guardados en el frigorífico a 5 °C. Al finalizar la reacción, se ha recuperado el catalizador usado mediante filtración y posterior secado en estufa, para su posterior análisis. Los catalizadores usados en la reacción se han nombrado añadiendo la letra U al inicio de su código: U-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP, U-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG y U-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS.

### 3.3.3. Sistema de análisis

Las muestras líquidas extraídas a diferentes tiempos de reacción se han analizado mediante varios métodos cromatográficos para la identificación y cuantificación de los productos generados y reactivo no consumido, a partir del cual se puede analizar la actividad y el rendimiento de los catalizadores en las condiciones de operación.

Para cuantificar el carbono en la fase líquida, se ha utilizado un analizador de carbono orgánico total (TOC, *Total Organic Carbon*) (*Shimadzu*). El método consiste en convertir el carbono a CO<sub>2</sub> mediante una combustión catalítica a 680 °C y detectarlo mediante un detector infrarrojo no dispersivo (ND-IR, *Non Dispersive Infrared*). El valor TOC permitirá calcular conversión de carbono a gas (X<sub>gas</sub>). Para el análisis, se han pipeteado a un matraz aforado 175 µL de la muestra extraída en la reacción y se ha diluido con agua ultrapura (calidad *MilliQ*) hasta alcanzar un volumen total de 25 mL. La conversión de carbono a gas se calcula mediante la variación del contenido en carbono de cada muestra líquida con respecto a la muestra de alimentación, de acuerdo con la Ecuación 11:

$$X_{gas}(\%) = 100 \times \frac{TOC_{t=0} - TOC_{t=t}}{TOC_{t=0}} \quad (11)$$

donde TOC<sub>t=0</sub> y TOC<sub>t=t</sub> son el carbono orgánico total a tiempo cero (alimentación) y a tiempo de reacción t, respectivamente.

La identificación y cuantificación de los productos líquidos obtenidos se ha realizado mediante cromatografía de gases equipado un detector de ionización de llama (GC-FID, *Gas Chromatography - Flame ionization detector*) (Agilent 6890N). Como la señal de glicerol no es lineal en GC-FID, su conversión se ha seguido mediante cromatografía líquida UHPCL (*Ultra High Performance Liquid Chromatography*) (Waters Acquity). Ambas técnicas se basan en el principio de retención selectiva, que permite separar los distintos componentes de una mezcla que atraviesan una columna rellena de un sólido, basándose en las diferentes afinidades de los compuestos con la superficie del sólido. Una vez separados, a la salida se acopla un detector que permite identificar los compuestos (por el tiempo de retención) y su cuantificación (por el área del pico, previa calibración).

En el GC-FID, el quipo analiza cada una de las muestras inyectando un volumen 3  $\mu\text{L}$ , con un *split* de 30:1 y se ha empleado una columna *DB-G2WAX*, con un protocolo que consiste en una isoterma a 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 6 min, una subida a 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 160  $^{\circ}\text{C}$ , manteniéndolo durante 3 min, y una rampa final a 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 250  $^{\circ}\text{C}$ , manteniéndolo 10 min. La duración total del análisis es de 25,3 min. Para el análisis UHPLC se ha empleado una columna *Hi-plex H*, en un proceso isoterma a 30  $^{\circ}\text{C}$ , siendo la fase móvil agua ultrapura.

La conversión total de glicerol ( $X_{\text{glicerol}}$ ) se ha determinado mediante la variación de concentración de glicerol respecto a la alimentación, según la Ecuación 12:

$$X_{\text{glicerol}}(\%) = 100 \times \frac{C_{\text{glicerol},0} - C_{\text{glicerol},t}}{C_{\text{glicerol},0}} \quad (12)$$

donde  $C_{\text{glicerol},0}$  y  $C_{\text{glicerol},t}$  indican la concentración de glicerol en la alimentación y en el tiempo de reacción, respectivamente.

El rendimiento a cada producto líquido ( $\eta_i$ ) se ha calculado basado en el número de carbonos, siguiendo la Ecuación 13:

$$\eta_i = 100 \times \frac{C_i}{C_{\text{glicerol},0}} \times \frac{\text{átomos de C en } i}{3} \quad (13)$$

donde  $C_i$  es la concentración de cada producto líquido y  $C_{\text{glicerol},0}$  es la concentración de glicerol en la alimentación (1,1 M).

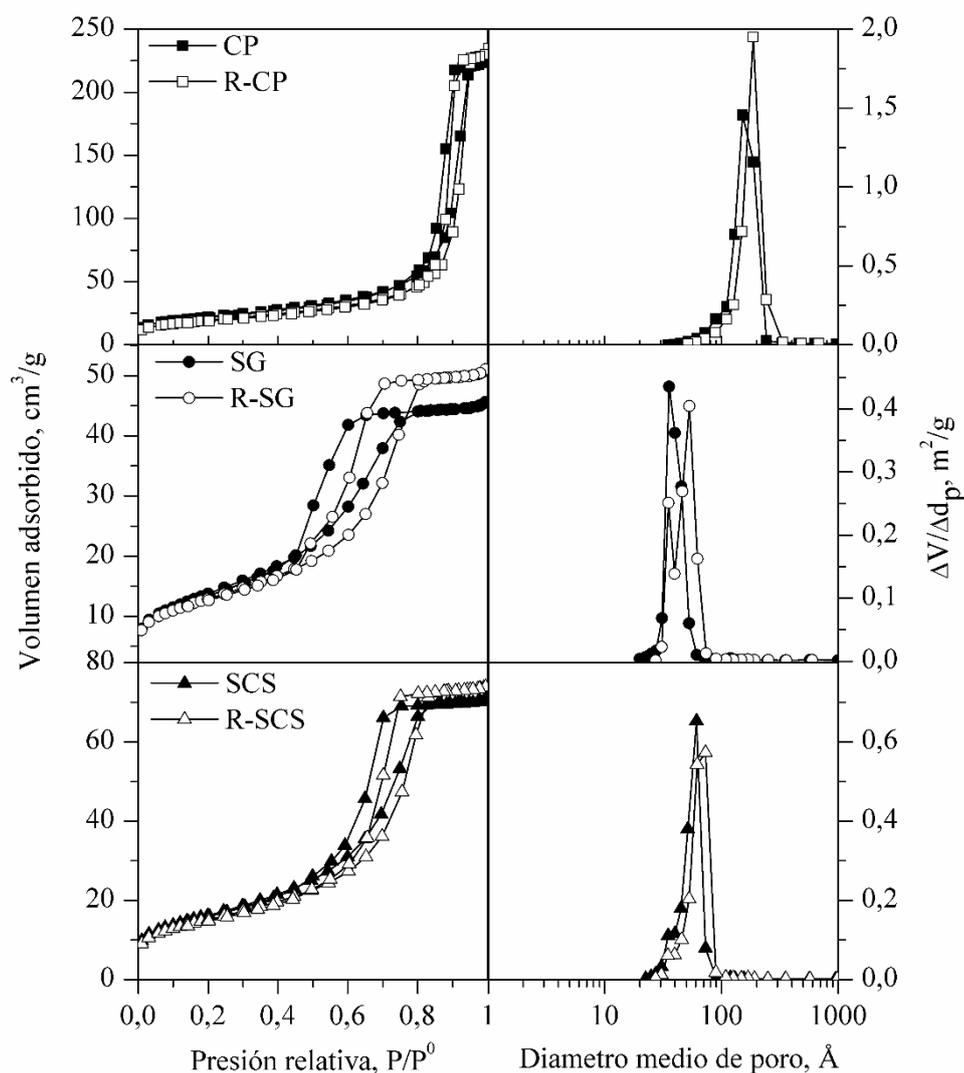
Se debe mencionar que no se ha seguido la composición de los productos gaseosos, ya que el interés del trabajo se ha enfocado en los productos líquidos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 4.1.1. Fisisorción de gases

Uno de los parámetros más importantes en el diseño de catalizadores heterogéneos es la superficie específica. De hecho, es bien sabido que una superficie elevada mejora enormemente la dispersión de la fase activa (Nichele y cols., 2012). En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores.



**Figura 5.** Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los catalizadores calcinados y reducidos (precedidos por R-).

Las muestras presentan unas isotermas de tipo IV(a) de acuerdo con la clasificación según la IUPAC, propias de los sólidos mesoporosos, donde se puede apreciar un ciclo de histéresis entre las isotermas de adsorción y desorción debido a la condensación capilar producida en el interior de los poros.

La Tabla 1 recoge las propiedades texturales de los catalizadores, tanto calcinados como tras haberlos sometido a una reducción *ex situ* a 700 °C durante 1 h para simular las condiciones de reacción.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los catalizadores de espinela de níquel en estado calcinado y reducido.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (Å)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CP	78	0,35	147
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SG	50	0,07	40
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SCS	58	0,11	53
R-NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CP	69	0,35	171
R-NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SG	46	0,08	48
R-NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SCS	54	0,12	62

Se puede observar que, entre los sólidos calcinados, las muestras sintetizadas mediante el método de coprecipitación (CP) han presentado una superficie específica mayor (34-56% mayor) que los sintetizados mediante los métodos sol-gel (SG) y síntesis de combustión en solución (SCS), siendo los sintetizados mediante método SG los catalizadores que menos área superficial han obtenido (50 m<sup>2</sup>/g).

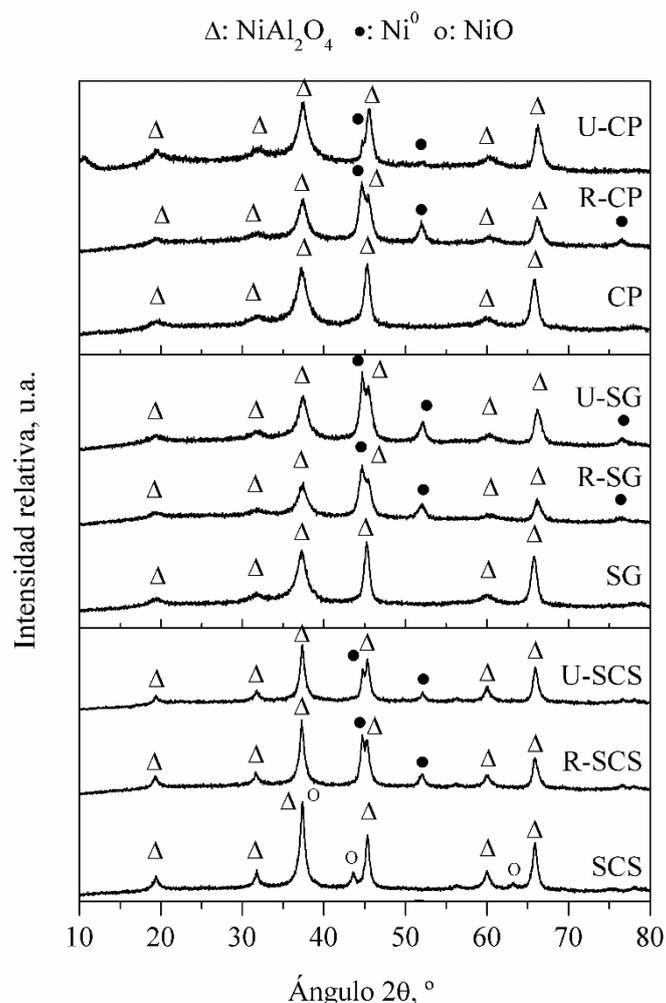
En cuanto a la distribución del tamaño de poros, todos los sólidos presentan una distribución estrecha de poros, siendo el tamaño medio de poro del NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP tres veces superior que el de los otros sólidos. En consonancia, esta muestra presenta el mayor volumen de poro.

Respecto a los catalizadores en estado reducido, la forma de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, a pesar de que las muestras se han sometido a un tratamiento a alta temperatura, no se modifica significativamente, que se explica porque previamente, para la formación de la espinela, la temperatura de calcinación ha sido mayor que para la reducción, es decir, no se afecta la estructura y la morfología de las muestras. Sin embargo, sí que presenta diferencias más apreciables con respecto a las muestras calcinadas en la distribución de poro que se desplazan a valores más grandes. Es más, la curva de distribución se ensancha ligeramente, indicativo de la existencia de más de una fase diferente. Es de destacar que la muestra NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG presenta, en su forma reducida, una distribución bimodal, con los máximos a 35 Å y 54 Å.

Por otra parte, el área superficial de los catalizadores en su forma reducida es 7-12% inferior respecto a los sólidos calcinados mientras que el diámetro medio de poro es mayor. Finalmente, el volumen de poro se puede decir que se mantiene constante.

#### 4.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Las características estructurales de los catalizadores, tanto calcinados, como reducidos y tras ser usados en reacción, han sido analizadas mediante XRD. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 6.



**Figura 6.** Difractogramas de los catalizadores calcinados, reducidos (precedido por R-) y usados (precedido por U-).

Como es evidente, para todas las muestras calcinadas, independientemente del método de síntesis, la señal más intensa es la correspondiente a la espinela de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), con los picos más intensos a  $2\theta$  (°):  $19,1^\circ$ ,  $31,4^\circ$ ,  $37,0^\circ$ ,  $45,0^\circ$ ,  $59,7^\circ$  y  $65,5^\circ$  (JCPDS 10-0339). La intensidad de estos picos es dominante respecto de otras posibles fases, lo que indica que la fase cristalina principal es la espinela. Esto confirma que el procedimiento de calcinación ( $850^\circ\text{C}$  y 4 h) ha sido suficiente para promover la formación de la espinela, que ocurre por una migración de los iones de níquel y su posterior ubicación en la celda cúbica de la alúmina.

En su forma calcinada, únicamente el catalizador sintetizado mediante el método SCS presenta picos de difracción a los ángulos  $37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$  y  $62,9^\circ$ , que se deben al óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) (JCPDS 47-1039). Esto indica que en esta muestra se ha segregado  $\text{NiO}$  de la espinela. En el proceso de síntesis por SCS, en el momento de la combustión entre los nitratos y la urea, se generan puntos de muy elevada temperatura, y pese a que el horno se ha mantenido a  $850^\circ\text{C}$ , puntualmente se han podido alcanzar temperaturas muy elevadas. Esta ausencia de uniformidad en la temperatura habría causado la segregación del  $\text{NiO}$ .

En los espectros XRD de las muestras reducidas, además de los picos característicos de la espinela (picos de intensidad dominante), aparecen picos característicos del níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) en su forma cúbica a  $2\theta = 44,5^\circ$ ,  $51,9^\circ$  y  $76,4^\circ$  (JCPDS 87-0712). Además, en la muestra  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS desaparece la señal del  $\text{NiO}$ , lo que indica que también se ha reducido. Estas señales del  $\text{Ni}$  metálico indican que parte del  $\text{Ni}^{2+}$  que se encontraba formando la estructura espinela ha sido reducida.

Con los picos de difracción de la espinela (a  $65,5^\circ$ ) y del  $\text{Ni}$  metálico (a  $51,9^\circ$ ) se han calculado los tamaños de cristalito de ambas fases que se recogen en la Tabla 2. Hay que mencionar que, en este caso, no se han elegido los picos más intensos de ambas fases, ya que se solapan ambas señales. Además, se ha indicado el parámetro de red de cada catalizador que representa el tamaño de la estructura cúbica de la red cristalina.

**Tabla 2.** Tamaño de los cristales de espinela de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) y de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) y parámetro de red estimados mediante XRD para los catalizadores calcinados y reducidos.

Catalizador	$\tau_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}$ (nm)	$\tau_{\text{Ni}^0}$ (nm)	a (Å)
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP	10,2	n.d.	8,014
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG	11,5	n.d.	8,022
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS	14,8	n.d.	8,014
R- $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP	9,1	10,1	7,997
R- $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG	9,4	8,3	8,005
R- $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS	12,5	11,7	8,022

Entre los catalizadores calcinados, el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS presenta el mayor tamaño de cristal de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (29-45% mayor que el de los otros métodos), ya que en la síntesis de este se produce una autoignición instantánea elevándose la temperatura significativamente, lo que pudo provocar una leve sinterización del sólido, que origina un crecimiento de los cristales. Respecto a los catalizadores  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG, no presentan una diferencia importante.

En lo que a los catalizadores reducidos concierne, el catalizador R- $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS presenta el mayor tamaño de cristal de  $\text{Ni}^0$  (11,7 nm). Esto se debe a que, en este sólido, hay una fase segregada de  $\text{NiO}$ , sin formar parte de la espinela, que genera, al reducir, un níquel metálico de mayor tamaño. Cabe destacar que el tamaño de cristal de  $\text{Ni}^0$  más pequeño se ha obtenido en el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG (8,3 nm). El tamaño de cristal de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  es menor para todos los catalizadores en estado reducido, con una disminución entre el 11% ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP) y el 18% ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG).

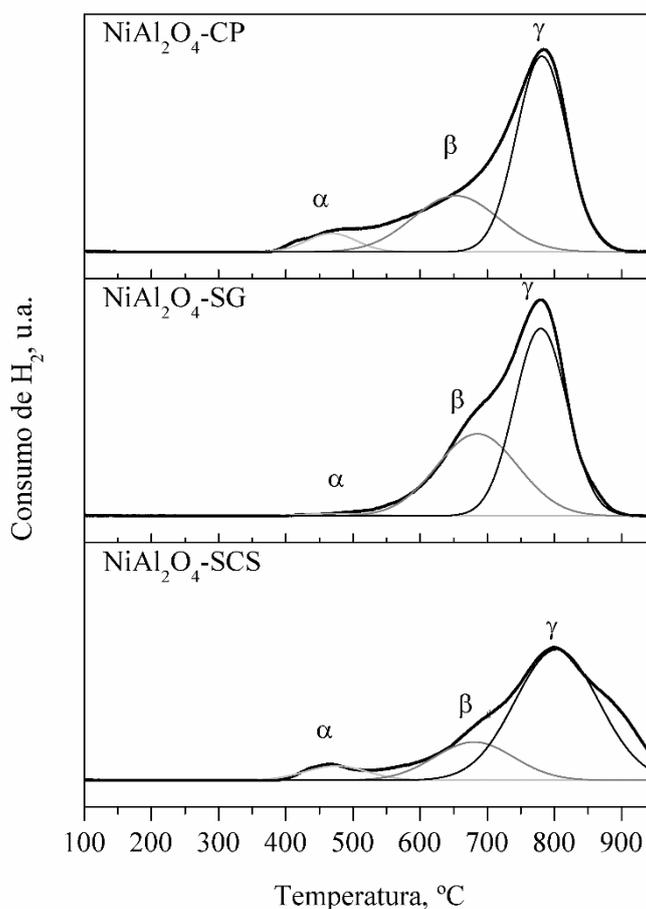
En cuanto a los catalizadores usados en la reacción, sus espectros de difracción XRD presentan picos característicos de la fase espinela, además del níquel metálico. Se observa una disminución de la intensidad de los picos de difracción de  $\text{Ni}^0$ , lo que indica que ha podido haber una reoxidación del níquel metálico durante la HDO de glicerol. Sin embargo, no se han detectado señales correspondientes al  $\text{NiO}$ , es decir, si el níquel se ha oxidado, lo ha hecho en sus capas más externas de un tamaño de cristalito indetectable para esta técnica, mientras el núcleo se mantiene reducido. Entre los catalizadores usados, U- $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP es el que presenta señal menos intensa de níquel metálico. Tampoco se detectan picos correspondientes a la bohemita, indicativo de que estos catalizadores son resistentes a las condiciones hidrotermales de la reacción.

Cabe destacar que la fase alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) está presente en los difractogramas aunque no ha sido indicado en la figura porque se solapan con los picos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

La estructura cúbica de la espinela aluminato de níquel altamente cristalina presenta un parámetro de red de 8,048 Å, mientras que el de la  $\gamma$ -alúmina es 7,911 Å. Los catalizadores reducidos de este trabajo presentan un parámetro de red inferior a los catalizadores en estado calcinado, exceptuando el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SCS}$ , ya que, tras la reducción, una fracción del níquel que inicialmente conformaba la estructura espinela se difunde a la superficie del sólido, abandonando dicha estructura que se va enriqueciendo en alúmina, como se infiere por la disminución del parámetro de red.

#### 4.1.3. Reducción a temperatura programada con $\text{H}_2$ ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ )

Se ha estudiado la reducibilidad y la especiación del níquel en los sólidos sintetizados mediante la reducción a temperatura programada con hidrógeno. En la Figura 7 se muestran los perfiles  $\text{H}_2\text{-TPR}$  correspondientes a los catalizadores calcinados a 850 °C ( $\text{TPR}_{950}$ ). En general, los tres sólidos presentan un consumo de hidrógeno continuado entre los 400 °C y los 900 °C, alargándose a mayor temperatura para la muestra  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SCS}$ . En vista de los perfiles obtenidos y basándose en la bibliografía (Morales-Marín y cols., 2019), se han deconvolucionado a tres picos, ubicándose el pico de mayor intensidad, para las tres muestras, alrededor de 800 °C.



**Figura 7.** Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno de los catalizadores de níquel sintetizados.

Se ha realizado una deconvolución de tipo Gaussiana de los perfiles experimentales con el fin de identificar las especies de níquel reducibles y las interacciones de estas con los alrededores. Los picos se han denominado, de menor a mayor temperatura, respectivamente:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Huelga comentar que cuanto menor es la temperatura de reducción, más fácilmente reducible es una especie, esto es, presenta menor interacción con los alrededores. No se aprecia consumo de hidrógeno a temperaturas inferiores a 400 °C por lo que se descarta la presencia de óxido de níquel subestequiométrico (Jiménez, 2015).

En la Tabla 3 se resumen los consumos de hidrógeno obtenidos en cada catalizador junto a la cantidad relativa de las fases identificadas, además del contenido de níquel de cada catalizador.

**Tabla 3.** Consumo de H<sub>2</sub>, contenido de Ni y cantidad relativa de especies  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , estimados en TPR<sub>950</sub>.

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )	Ni (%)	$\alpha$ (%)	$\beta$ (%)	$\gamma$ (%)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CP	5,48	32	6 (468)	31 (653)	63 (781)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SG	5,51	32	1 (475)	40 (685)	59 (780)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SCS	5,28	31	5 (473)	17 (683)	78 (800)

\* Los valores entre paréntesis corresponden a la temperatura del pico (en °C)

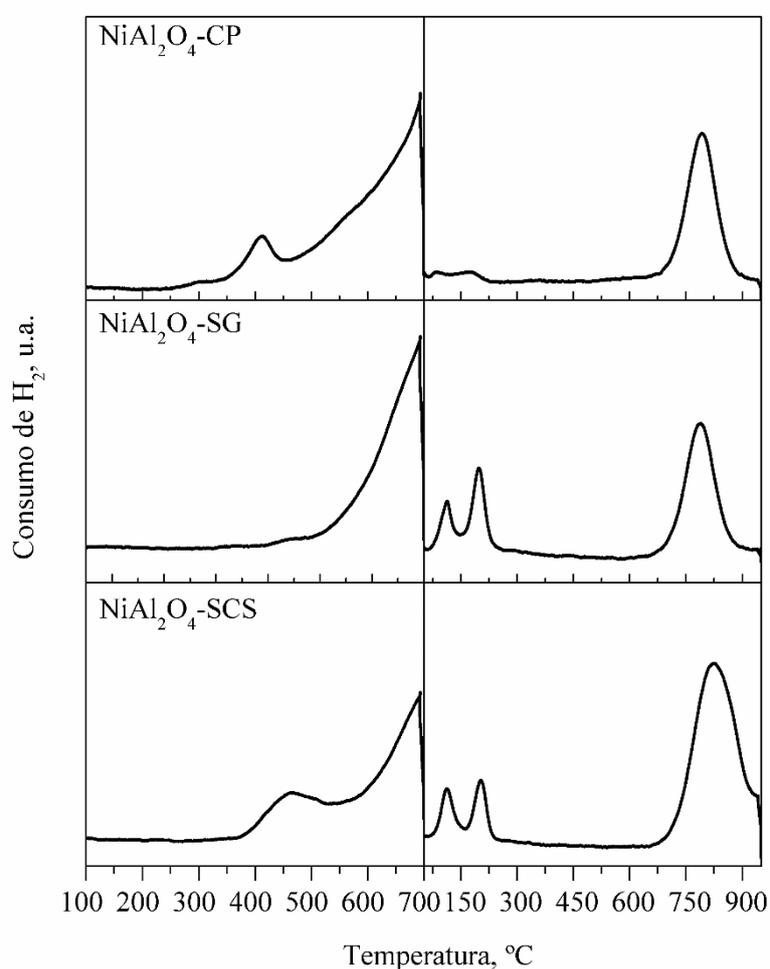
El pico de menor temperatura (pico  $\alpha$ ) corresponde a la reducción del óxido de níquel libre en la superficie del sólido, sin interacción apreciable con los alrededores y, por tanto, fácilmente reducible, con la siguiente estequiometría:  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$ . Una vez cuantificado el consumo de hidrógeno de este pico, se ha llegado a determinar que representa entre el 1% y el 6% del total de especies de níquel, donde el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP es el que presenta la mayor concentración de esta especie (con el 6% del total). Sin embargo, los resultados cuantitativos de los perfiles TPR muestran que en el caso del catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG la especie tipo  $\alpha$  es del 1%. Se sabe, por la bibliografía, que la reducción del NiO del tipo  $\alpha$  genera partículas de Ni metálico de gran tamaño (Zhang y cols., 2005). Así pues, el pequeño tamaño medio de los cristales de las partículas de Ni<sup>0</sup> obtenidas para el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG (Tabla 2) podría atribuirse parcialmente a la menor presencia de especies de óxido de níquel “libres” y al hecho de que contiene principalmente especies de Ni<sup>2+</sup> en una estructura similar a la espinela que favorece la dispersión de la fase de níquel metálico (Tabla 6) como se estudia más adelante.

Por otro lado, el pico  $\beta$  se corresponde con los picos de reducción a temperaturas intermedias (550-780 °C) y se atribuye a la presencia de especies de Ni<sup>2+</sup> en fuerte interacción con los alrededores o incluso, en forma de espinela de níquel subestequiométrica. Estas especies de Ni<sup>2+</sup> representan entre el 17% (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS) y el 40% (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG) del total de níquel.

Finalmente, el pico a alta temperatura (pico  $\gamma$ ), centrado alrededor de 800 °C, se relaciona con las especies de Ni<sup>2+</sup> de la espinela estequiométrica, de muy difícil reducción, cuya estequiometría es:  $\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Esta especie de Ni<sup>2+</sup> representa alrededor del 60% de todas las especies de níquel para NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG, aumentando hasta el 78% en el caso de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS, que se debe al proceso de síntesis, donde puntualmente se producen elevadas temperaturas que conducen a la producción de espinela.

El contenido de Ni de cada uno de los catalizadores se ha calculado mediante el consumo total de  $H_2$  obtenido en  $TPR_{950}$ , asumiendo una relación  $H_2:Ni$  de 1:1 (independientemente de la especie de níquel), el cual coincide con los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X (XRF).

Estos catalizadores, siendo la fase activa el Ni metálico, se han reducido a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h antes de la reacción. Por tanto, resulta de gran interés conocer cuánto níquel se reduce y las fases que quedan tras este proceso de reducción. Para su estudio, se ha realizado una doble TPR (Figura 8): en el primer TPR, denominado  $TPR_{700}$ , se reduce hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$  en las mismas condiciones que en la reacción. Posteriormente, tras bajar la temperatura en flujo de He, se realiza un segundo TPR hasta  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , denominado  $TPR_{700-950}$ . Resulta evidente que el consumo de hidrógeno en el  $TPR_{700-950}$  se debe a especies no reducidas en el  $TPR_{700}$ .



**Figura 8.** Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ( $TPR_{700}$ ) y a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ( $TPR_{700-950}$ ) de los catalizadores de níquel sintetizados.

Como se observa, para todos los catalizadores el perfil  $TPR_{700}$  coincide con el perfil del TPR completo hasta  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 7). En todos ellos se observa que el NiO libre que se encuentra en débil interacción con los alrededores (pico  $\alpha$ ) se ha reducido completamente mientras la interrupción del flujo de hidrógeno al llegar a los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ha dejado el pico  $\beta$

y  $\gamma$  sin desarrollarse del todo, lo que indica que estas especies de níquel no se han reducido completamente.

En el TPR<sub>700-950</sub> se observan diferencias significativas con respecto a TPR<sub>950</sub>. Destacan dos picos a bajas temperaturas en el caso de los catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS, mientras esos picos están muy atenuados en el caso de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP. La presencia de estos picos a tan baja temperatura (aproximadamente 125 y 180 °C) puede deberse a que el Ni metálico reducido en el TPR<sub>700</sub> active el H<sub>2</sub> provocando su derramamiento (*spillover*) sobre el soporte, promoviendo su reducción a menor temperatura. Finalmente, los tres catalizadores logran reducir las especies de níquel que forman la espinela a temperaturas alrededor de 800 °C.

Las fracciones de níquel reducidas se han recogido en la Tabla 4, junto a el consumo de hidrógeno y la fracción de níquel reducido de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en TPR<sub>700-950</sub>.

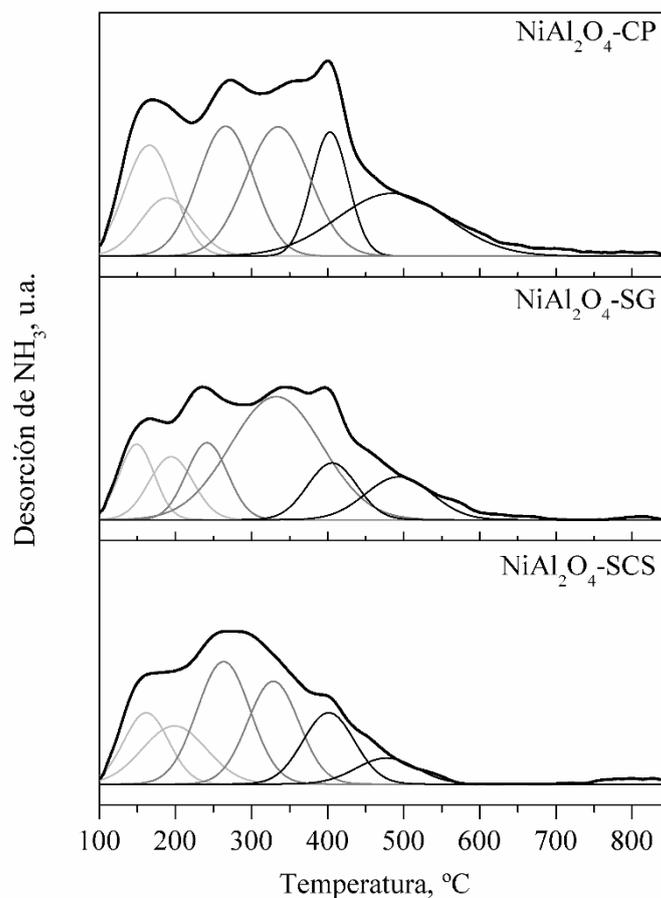
**Tabla 4.** Fracción de Ni reducida a 700 °C y consumo de H<sub>2</sub> y, cantidad relativa de Ni reducido de las especies  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en TPR<sub>700-950</sub>.

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )	Ni <sub>reducido</sub> (%)	%Ni <sub>reducido</sub> según las fases		
			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CP	1,43	73,9	100	100	59
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SG	1,72	68,8	100	100	47
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SCS	2,95	44,1	100	100	28

La mayor fracción de níquel reducida (73,9%) se ha obtenido en el caso de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP. Este níquel se corresponde a la reducción de todo el níquel de los picos  $\alpha$  y  $\beta$ , así como el 59% del níquel en forma de espinela estequiométrica. Sin embargo, con el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS se reduce un 40% menos de níquel, que se debe a que este catalizador presenta la mayor fracción de níquel en forma de espinela estequiométrica (pico  $\gamma$ ) (Tabla 3) de difícil reducibilidad, como se confirma con la reducción de tan sólo el 28% del pico  $\gamma$ .

#### 4.1.4. Desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD)

Las propiedades ácidas de la superficie de los catalizadores (acidez superficial total y distribución de sus fuerzas) se han evaluado mediante la desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> con los catalizadores en su estado reducido (a 700 °C, durante 1 h, simulando las condiciones en el reactor). Los resultados se resumen en la Figura 9 y la Tabla 5, que se muestran a continuación.



**Figura 9.** Perfiles de desorción a temperatura programada con amoníaco de los catalizadores de níquel sintetizados.

Como se observa en los perfiles de desorción, hay una multiplicidad de picos de desorción que abarca un amplio intervalo de temperaturas (100-600 °C), indicando que los sólidos poseen centros ácidos de fuerza muy variable. El análisis de los resultados se ha realizado tras la deconvolución de los perfiles de desorción utilizando picos de tipo Gaussiano. Los intervalos de temperatura utilizados para la distribución de los centros ácidos se han determinado a partir del trabajo de Su y cols. (2020), que indican que los sitios ácidos pueden clasificarse como centros débiles si la desorción se da por debajo de los 200 °C, centros de fuerza media en un intervalo de 200-400 °C y fuertes a una temperatura superior a 400 °C.

Los perfiles de NH<sub>3</sub>-TPD se han deconvolucionado en 6 picos. Los dos picos a temperaturas más bajas son característicos de la acidez débil, con máximos de desorción a aproximadamente 160 °C y 190 °C. El tercer y cuarto pico se consideran de fuerza media ya que se encuentran en el intervalo de 200-400 °C. Finalmente, los dos últimos picos pertenecen a centros ácidos fuertes con picos entre 400-500 °C.

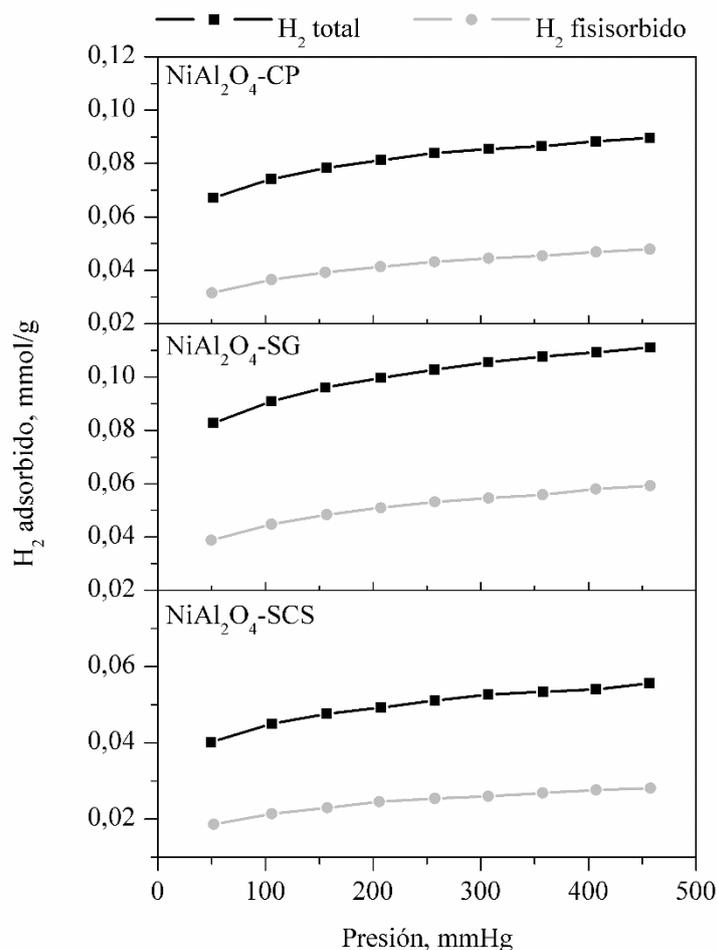
**Tabla 5.** Acidez superficial y distribución de los centros ácidos de los catalizadores calcinados.

Catalizador	Acidez ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Densidad de la acidez total ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ )	Distribución de los centros ácidos (%)		
			Débiles	Medios	Fuertes
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CP	190,9	2,4	24	44	32
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SG	117,6	2,3	21	57	22
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SCS	105,6	1,6	29	49	22

Mientras los catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG presentan una densidad de centros ácidos similar, el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS presenta una densidad aproximadamente 30% menor. Todos los catalizadores presentan una contribución porcentual similar de los centros débiles (21-29%), mientras la mayor diferencia radica en la contribución porcentual de los centros fuertes y medios. Además, el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP ha presentado mayor acidez superficial total, lo que coincide con una mayor densidad de centros ácidos fuertes.

#### 4.1.5. Quimisorción de H<sub>2</sub>

Para determinar el contenido de Ni metálico accesible se ha realizado la quimisorción de hidrógeno utilizando el método estático.



**Figura 10.** Perfiles de H<sub>2</sub> total y H<sub>2</sub> fisisorbido adsorbidos en la técnica de quimisorción.

En la Figura 10 se presentan las dos isoterma de adsorción (total y reversible), que presentan una forma del tipo Langmuir, tipo I (de monocapa) según la clasificación de la IUPAC (Figura 3).

Una de las isotermas pertenece al H<sub>2</sub> total adsorbido y la otra al H<sub>2</sub> fisisorbido. Por lo tanto, el H<sub>2</sub> quimisorbido se ha estimado mediante la diferencia de las ordenadas de ambos en el origen. Esta cantidad corresponde a la necesaria para formar una monocapa de hidrógeno que cubre el níquel metálico, ya que solo se quimisorbe en él.

La cantidad del H<sub>2</sub> quimisorbido por los catalizadores se ha recogido en la Tabla 6 junto con el área superficial del níquel metálico y su dispersión.

**Tabla 6.** Cantidad de hidrógeno quimisorbido, dispersión y superficie metálica accesible de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	H <sub>2</sub> quimisorbido (mmol H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )	S <sub>Ni</sub> <sup>0</sup> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	D <sub>Ni</sub> (%)
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CP	0,036	2,9	1,8
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SG	0,044	3,5	2,4
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SCS	0,022	1,7	1,8

Como se ha observado en otras técnicas, el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG presenta la más pequeña fracción de  $\alpha$ -NiO, es decir, contiene principalmente especies de Ni<sup>2+</sup> formando la estructura espinela que, al reducir, produce un níquel de menor tamaño y, por tanto, una mayor dispersión. Por otra parte, la dispersión del níquel es bastante baja, debido al elevado contenido y a la alta fracción reducida, como se ha observado por H<sub>2</sub>-TPR.

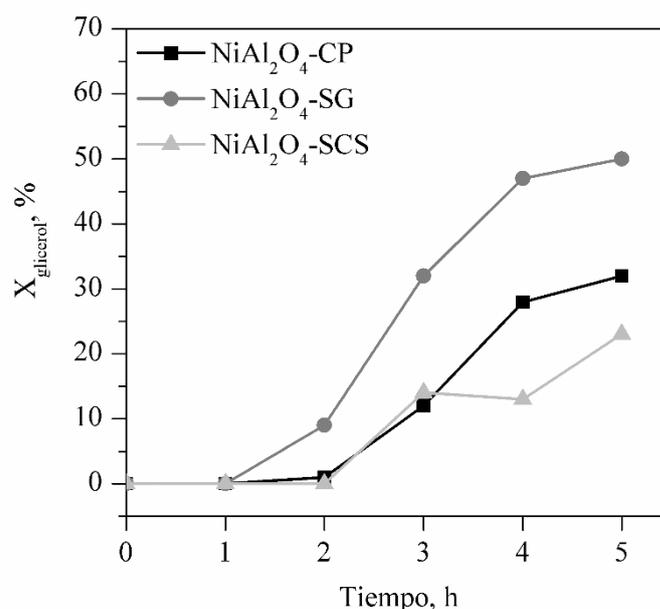
Además, el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG presenta la mayor superficie metálica accesible (21% mayor que NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP y 106% mayor que NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS) que, previsiblemente, será favorable para una alta actividad catalítica en la conversión de glicerol mediante HDO.

## 4.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas en la hidroxigenación (HDO) de glicerol mediante hidrógeno generado *in situ* se han realizado con los catalizadores reducidos a 700 °C. Como en el proceso de carga del reactor el níquel se oxida por contacto con la atmósfera, una vez cargado el catalizador se ha realizado una reducción previa a 350 °C durante 1 h. Las condiciones de operación han sido 235 °C y 35 bar, presurizado con inerte (He). Con una frecuencia de 1 h se ha extraído una parte alícuota de muestra líquida que se ha analizado mediante UHPLC, TOC y GC-FID.

### 4.2.1. Conversión de glicerol (X<sub>glicerol</sub>)

La conversión de glicerol se ha evaluado mediante UHPLC, y su evolución a lo largo del experimento se muestra en la Figura 11.

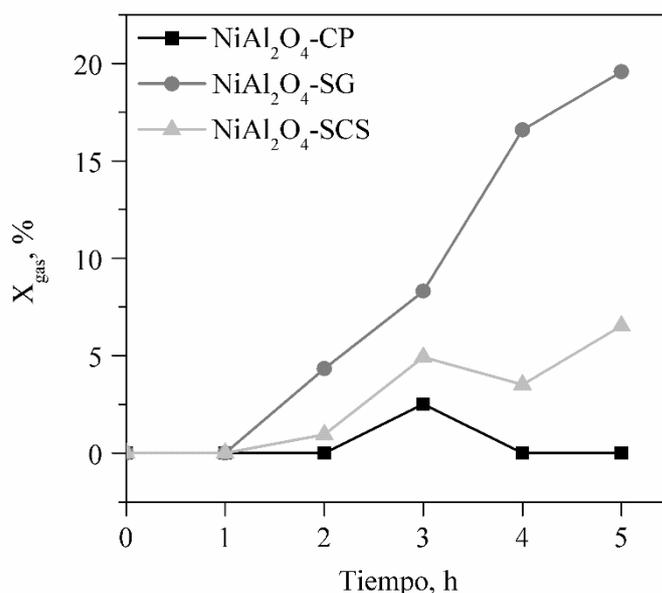


**Figura 11.** Evolución con el tiempo de la conversión de glicerol en la reacción HDO de glicerol.

La conversión de glicerol aumenta progresivamente en el tiempo. El catalizador más activo es NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG, que logra una conversión de glicerol, al cabo de 5 h, del 50%. El segundo más activo es el catalizador CP, con una conversión del 32% al cabo de las 5 h de reacción. Finalmente, el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS es el menos activo, con una conversión de glicerol del 23%. Es destacable que, para todos los catalizadores, en la primera hora de reacción apenas hay conversión apreciable. Este orden en la actividad se correlaciona con la superficie accesible del níquel metálico (Tabla 6). También, se puede establecer una relación directa entre la actividad y el tamaño del níquel metálico (Tabla 2), siendo más activo aquel níquel de menor tamaño. Hay que tener en cuenta que son catalizadores bifuncionales, donde la función metálica es fundamental para obtener elevadas conversiones de glicerol, pero también hay participación de la función ácida, que promueve la deshidratación. En este sentido, el catalizador con menor acidez superficial (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS) también es el menos activo. Los catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG presentan similar densidad ácida, por lo que la diferencia de actividad entre ellos (en cuanto a la conversión de glicerol se refiere) debe ser interpretada en función de la diferencia en la superficie accesible de níquel metálico (21% mayor en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG que en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP).

#### 4.2.2. Conversión a gas ( $X_{\text{gas}}$ )

Los productos de reacción se obtienen tanto en fase gas, como en fase líquida. La fase gaseosa no se ha analizado, ya que el interés principal de este trabajo es el producto líquido. Mediante el análisis del carbono orgánico total (TOC) se puede determinar la conversión de carbono a gas, cuya evolución se muestra en la Figura 12.



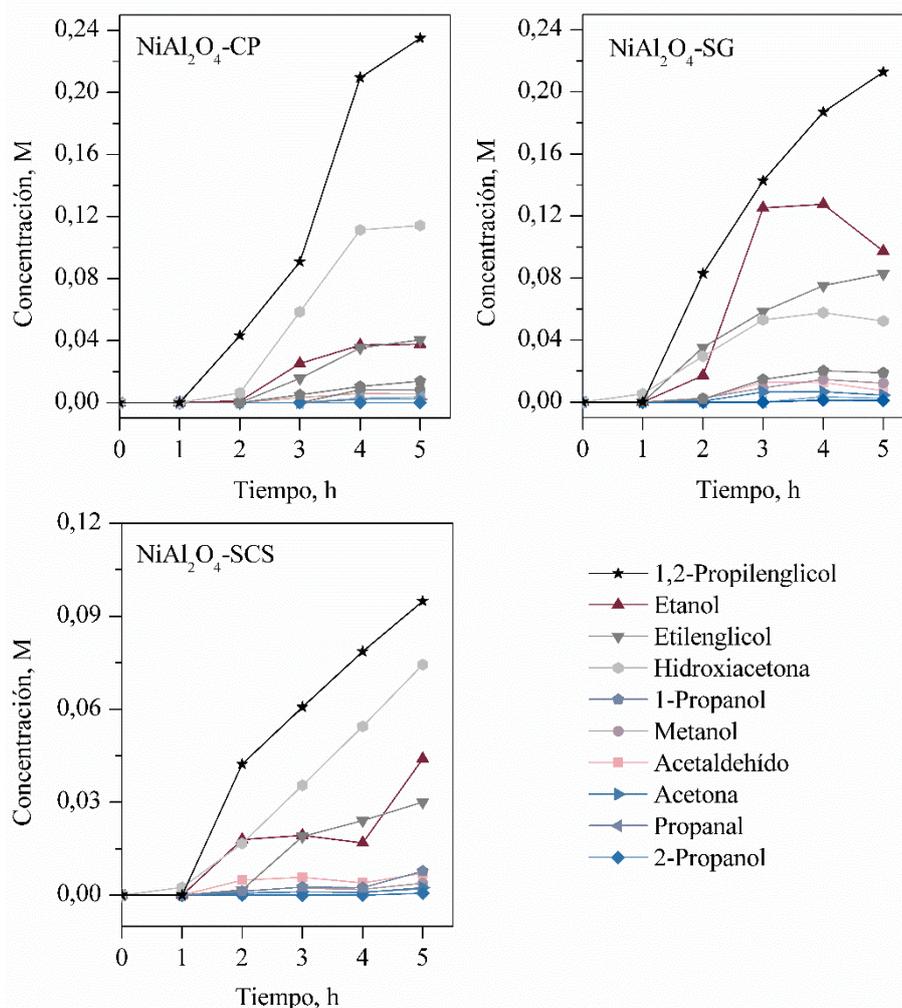
**Figura 12.** Evolución con el tiempo de la conversión de carbono a gas en la reacción HDO de glicerol.

Para todos los catalizadores, la conversión de carbono a gas es inferior a la conversión de glicerol, lo que indica que parte del carbono contenido en el sustrato inicial se queda en forma de productos líquidos. Así, como ocurría con la conversión de glicerol, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG es el catalizador que más carbono convierte en productos gas (aunque no se ha analizado, la experiencia previa indica que es, además de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y metano, principalmente, con trazas de CO y etano). Con este catalizador, X<sub>gas</sub> a las 5 h de reacción es 20% (con un 50% de conversión de glicerol), lo que indica que más de la mitad del carbono permanece en productos líquidos. El catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS es el segundo más activo en la producción de gases (X<sub>gas</sub> = 6,5% a las 5 h), mientras que NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP apenas produce compuestos gaseosos que contienen carbono. Para NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS la conversión a gas aumenta con el tiempo, mientras que en el caso de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP pasa por un máximo en la tercera hora de reacción. Con la excepción de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP, la conversión a gas aumenta con la conversión de glicerol, ya que las moléculas intermedias que se generan en la descomposición del glicerol, a su vez se descomponen. En sintonía con la evolución de X<sub>glicerol</sub>, en la primera hora de reacción no se ha producido gas.

Si se comparan X<sub>glicerol</sub> y X<sub>gas</sub> de los catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS, se observa que el primero convierte más glicerol, pero apenas lo convierte en productos gas, mientras el segundo, produce más gas. Este hecho se debe a la mayor densidad de centros ácidos del catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP, que convierten el glicerol vía deshidratación, favoreciendo la producción de compuestos líquidos.

#### 4.2.3. Distribución de productos líquidos

Como se ha mencionado en el epígrafe anterior, la conversión a gas es menos de la mitad de la conversión de glicerol, lo que indica que la mayoría del glicerol se convierte en productos líquidos (identificados y cuantificados mediante GC-FID). En la Figura 13 se muestra como varía con el tiempo de reacción la distribución de los productos líquidos.



**Figura 13.** Distribución de productos líquidos obtenidos en las reacciones con los catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS previamente reducidos.

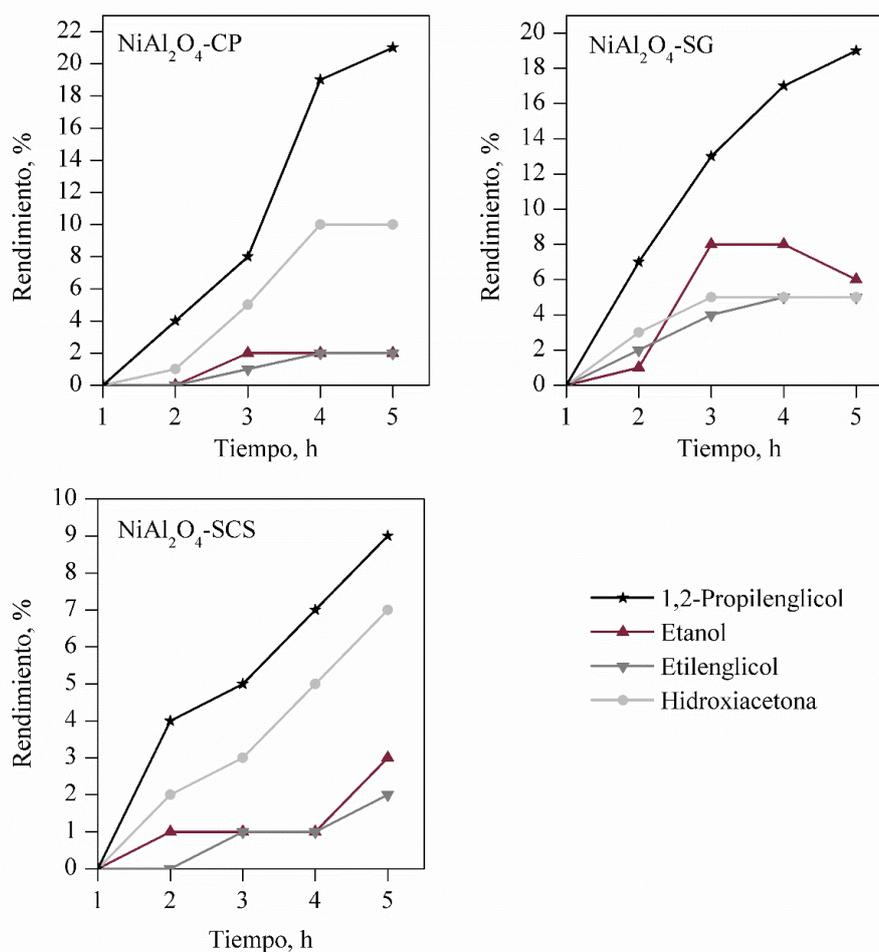
El producto líquido más abundante con los tres catalizadores ha sido el 1,2-propilenglicol durante todo el tiempo que ha durado la reacción. Para los catalizadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CP y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS, el segundo producto líquido más abundante ha sido la hidroxiacetona, y el etanol para el catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SG. También se obtienen concentraciones apreciables de etilenglicol, con todos los catalizadores. Además de estos cuatro productos más abundantes, también se detectaron trazas de 1-propanol, metanol, acetona, acetaldehído, propanal (propionaldehído) y 2-propanol para todos los catalizadores. La producción de líquidos con catalizador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SCS es, además, la más baja de todas, y se debe a su menor actividad en la conversión de glicerol.

Según el esquema de reacción aceptado en la bibliografía para el reformado en fase acuosa de glicerol (Figura 2), el 1,2-propilenglicol se forma por la hidrogenólisis de la hidroxiacetona (la cual es producida mediante la deshidratación del glicerol). Dado que el hidrógeno se consume para la formación de 1,2-propilenglicol, el alto rendimiento de este subproducto podría estar directamente relacionado con una alta capacidad hidrogenolítica. Además, este compuesto se deshidrata para producir acetona y propanal (propionaldehído). Posteriormente, la acetona y el propanal, se hidrogenan para formar 2-propanol y 1-propanol, respectivamente.

El etilenglicol se produce por una primera deshidrogenación del glicerol y posterior descarbonilación, para lo cual son necesarios centros metálicos. A su vez, el etilenglicol, mediante una deshidratación y posterior hidrogenólisis produce etanol, uno de los compuestos más abundantes. El etilenglicol también produce metanol, mediante la deshidrogenación y la descarbonilación, además de acetaldehído, mediante la deshidratación, aunque en menor cantidad.

Como se ha comentado anteriormente, el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SCS}$  produce menor concentración de productos líquidos. En general, este catalizador ha presentado características físico-químicas *a priori* menos favorables para la conversión de glicerol (la menor fracción reducida de níquel, la menor superficie accesible de fase activa expuesta, mayor tamaño de las partículas metálicas, además de la menor acidez). Esto repercute en que ambas rutas de conversión (la que requiere de centros metálicos y la que requiere de centros ácidos) no se promueven tanto como con los otros dos catalizadores.

La Figura 14 representa la evolución del rendimiento a los cuatro productos líquidos mayoritarios a lo largo de la reacción.



**Figura 14.** Evolución de rendimiento de productos líquidos mayoritarios en las reacciones con los catalizadores  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CP}$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SCS}$  previamente reducidos.

En la Tabla 7 se recogen los datos de los rendimientos a los cuatro productos líquidos más abundantes, a las 5 h de reacción. Estos valores representan los valores máximos, excepto en el caso del etanol y la hidroxiacetona con el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$ , cuya producción máxima se da a las 4 h de reacción.

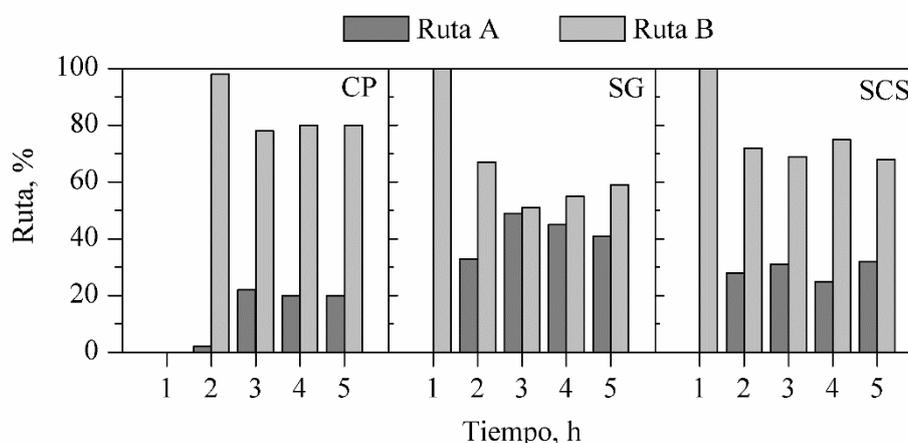
**Tabla 7.** Rendimientos a productos líquidos (en %).

Catalizador	1,2-Propilenglicol	Hidroxiacetona	Etilenglicol	Etanol	Resto
$\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CP}$	21	10	2	2	<1
$\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$	19	5*	5	6*	<2
$\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SCS}$	9	7	2	3	<0,5

\* Datos a las 4 h de reacción.

Si se comparan entre sí los rendimientos de los catalizadores  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CP}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$ , ambos presentan una densidad de acidez total muy similar favoreciendo la ruta B y por tanto el rendimiento de la hidroxiacetona y del 1,2-propilenglicol. Por otra parte, el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$  presenta mayor rendimiento a etilenglicol y a etanol, ambos productos de la ruta A, que se atribuye a las propiedades de los centros metálicos (mayor superficie accesible y menor tamaño de cristalito).

En la Figura 15 se muestra la evolución de los productos de reacción agrupados según la ruta para su producción. Los productos principales derivados de la deshidrogenación (ruta A) son: metanol, etilenglicol, etanol y acetaldehído, mientras los productos principales derivados de la deshidratación son (ruta B): hidroxiacetona, 1,2-propilenglicol, acetona, propanal, 1-propanol y 2-propanol.



**Figura 15.** Distribución entre los productos de deshidrogenación y deshidratación/hidrogenación en las reacciones con los catalizadores  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CP}$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SCS}$  previamente reducidos.

Si nos atenemos a los productos líquidos obtenidos, la ruta B es dominante respecto a la ruta A para los tres catalizadores, lo que confirma el papel relevante de los centros ácidos, que se sabe que favorecen la deshidratación del glicerol. En la reacción con el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-SG}$ , y a pesar de prevalecer la ruta B, se observa una alta producción de productos de la ruta A, que se puede explicar porque este catalizador presenta la más alta superficie metálica accesible. Como tendencia general, en la primera hora de reacción se produce la mayor fracción de compuestos de la ruta B.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La Hidrodesoxigenación (HDO) en fase acuosa de glicerol, empleando hidrógeno generado *in situ*, es una reacción prometedora para la producción de compuestos líquidos de alto valor añadido, que ayudarían a aumentar la rentabilidad de las biorefinerías y contribuiría a disminuir el uso de materias primas derivadas del petróleo. Para dicho proceso se propone el empleo del precursor catalítico  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en su fase espinela, ya que, tras reducción, ofrece centros metálicos y ácidos, necesarios para llevar a cabo el proceso.

Se han sintetizado tres precursores catalíticos del tipo espinela con composición estequiométrica de aluminato de níquel, mediante tres métodos diferentes: coprecipitación (CP), sol-gel (SG) y síntesis de combustión en disolución (SCS), con el objetivo de estudiar como varían las propiedades físico-químicas en función del método de síntesis. Estos sólidos se han caracterizado, tanto calcinados (a 850 °C durante 4 h) como tras ser reducidos a 700 °C, para determinar sus propiedades texturales, su estructura cristalina y las fases presentes, la composición química, la acidez superficial, el área metálica accesible y la dispersión de la fase activa. Finalmente, se ha evaluado su actividad catalítica en la reacción HDO de glicerol, a 235 °C y 35 bar, empleando un reactor discontinuo.

Mediante el análisis XRD se ha confirmado que el procedimiento de síntesis de los catalizadores ha logrado formar la espinela de aluminato de níquel estequiométrica. Cabe mencionar que, en el catalizador preparado por la síntesis de combustión en disolución ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS) parte del NiO se ha segregado de la estructura espinela, a causa de que en la combustión de la muestra se produce una autoignición instantánea entre los nitratos y la urea elevándose la temperatura significativamente. Este hecho provocado una sinterización parcial del sólido. En relación con el tratamiento de reducción de las muestras, los difractogramas confirman que parte del  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$ ) a  $\text{Ni}^0$ , es decir, la fase activa del catalizador.

La conversión de glicerol mediante estos catalizadores bifuncionales se produce mediante la deshidrogenación (promovida por la función metálica) y mediante la deshidratación (promovida por la función ácida). Por ello, la mayor conversión de glicerol se ha obtenido mediante el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG, que presenta una gran densidad ácida ( $2,3 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ ) además de una superficie metálica accesible ( $3,5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) y una dispersión del níquel metálico (2,4%) mayor que los otros catalizadores. Este catalizador también presenta un tamaño de cristalito de níquel metálico menor (8,3 nm) debido a que presenta una baja cantidad relativa de NiO libre sin interacción con los alrededores.

En cuanto al catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP presenta una alta densidad de centros ácidos ( $2,4 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ ), que facilita la conversión de glicerol mediante la deshidratación produciendo gran cantidad de productos líquidos, principalmente de la ruta B. En lo que a la función metálica respecta, las propiedades físico-químicas obtenidas han sido en general menos favorables a las obtenidas con el catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG, ya que la superficie metálica accesible ( $2,9 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) y la dispersión de  $\text{Ni}^0$  (1,8%) han sido menores y el tamaño de cristalito metálico (10,1 nm) ha sido mayor.

El catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SCS ha presentado la menor conversión a glicerol, y por tanto menos cantidad de productos líquidos. Esto se debe a que este catalizador posee unas características físico-químicas menos favorables, así como, una menor fracción de níquel

reducido, dispersión de  $\text{Ni}^0$ , superficie metálica accesible, densidad ácida y mayor tamaño de cristal de  $\text{Ni}^0$ .

El precursor catalítico de aluminato de níquel aporta estabilidad a las condiciones hidrotermales, como se ha evidenciado en los resultados XRD de las muestras usadas, donde no se ha encontrado formación de la fase bohemita.

Por otro lado, la conversión a gas obtenida es inferior al 25%, por lo que se puede concluir que los catalizadores descomponen la glicerina principalmente en productos líquidos oxigenados, siendo el compuesto mayoritario 1,2-propilenglicol, seguido por etanol, hidroxiacetona y etilenglicol.

Además, todos los precursores catalíticos han presentado una estructura propia de los sólidos mesoporosos, facilitando así la accesibilidad a los centros activos.

En conclusión, el catalizador basado en  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ha demostrado ser eficiente para la producción de productos líquidos mediante la HDO de glicerol con hidrógeno generado *in situ* mediante el reformado en fase acuosa y resistente a las condiciones de operación. Entre los catalizadores preparados destaca  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -SG con propiedades físico-químicas favorables en lo que a centros ácidos y centros activos concierne logrando mayor conversión de glicerol. Para mejorar el catalizador sería interesante aumentar los centros ácidos de este, por ejemplo, mediante el dopaje con niobio (Nb) o wolframio (W) entre otros. Además, se sugiere un estudio más profundo de los catalizadores *post* reacción para poder determinar posibles modificaciones, así como, la lixiviación de Ni o Al. Finalmente, se propone realizar las pruebas catalíticas en diferentes condiciones de operación para determinar el efecto de parámetros como la temperatura o la presión.

## 6. NOMENCLATURA

### 6.1. ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

APR	Reformado en fase acuosa, <i>Aqueous-Phase Reforming</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
GC-FID	Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama, <i>Gas Chromatography - Flame ionization detector</i>
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción, <i>International Centre for Diffraction Data</i>
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	Comité mixto de estándares de difracción de polvo, <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
ND-IR	Detector infrarrojo no dispersivo, <i>Non Dispersive Infrared</i>
PID	Proporcional-integral-derivativo, <i>Proportional-Integral-Derivative</i>
SGIker	Servicios Generales de Investigación de UPV/EHU
TCD	Detector de conductividad térmica, <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TOC	Carbono orgánico total, <i>Total Organic Carbon</i>
TPD	Desorción a temperatura programada, <i>Temperature Programmed Desorption</i>
TPR	Reducción a temperatura programada, <i>Temperature Programmed Reduction</i>
u.a.	Unidades arbitrarias
UHPLC	Cromatografía líquida de ultra alta resolución, <i>Ultra High Performance Liquid Chromatography</i>
WGS	<i>Water-Gas Shift</i>
XRD	Difracción de Rayos X, <i>X-Ray Diffraction</i>

### 6.2. VARIABLES

a	Parámetro de red, Å
A <sub>at</sub>	Área atómica, nm <sup>2</sup> /átomo

$b$	Factor estequiométrico en la quimisorción de $H_2$
$D_{Ni}$	Dispersión del níquel metálico, %
$d_p$	Tamaño medio de poro, Å
$N_A$	Número de Avogadro
$n_{H_2, quim}$	Moles de hidrógeno quimisorbidos
$P/P_0$	Presión relativa
$K$	Factor de forma en la ecuación de Scherrer
$Ni_{reducido}$	Fracción de níquel reducida, %
$S_{BET}$	Superficie BET, $m^2/g$
$S_{Ni}^0$	Superficie metálica accesible, $m^2/g_{cat}$
$V_p$	Volumen de poro, $cm^3/g$
$X_{gas}$	Conversión de carbono a gas, %
$X_{glicerol}$	Conversión de glicerol, %

### 6.3. SIMBOLOS GRIEGOS

$\alpha$	Especies de níquel de fácil reducibilidad
$\beta$	Especies de níquel de reducibilidad intermedia
$\beta_{ins}$	Anchura experimental, radianes
$\beta_{neto}$	Ensanchamiento neto del pico de difracción, radianes
$\beta_{obs}$	Anchura a media altura, radianes
$\gamma$	Especies de níquel de difícil reducibilidad
$\eta_i$	Rendimiento a cada producto líquido, %
$\theta$	Ángulo de difracción, °
$\lambda$	Longitud de onda de la radiación X, nm
$\tau$	Tamaño del cristal, nm

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Dumesic, J. A., 2012. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, 41(24), 8075-8098. <https://doi.org/10.1039/c2cs35188a>

Ardila, A. N., Sánchez-Castillo, M. A., Zepeda, T. A., Villa, A. L., Fuentes, G. A., 2017. Glycerol hydrodeoxygenation to 1,2-propanediol catalyzed by CuPd/TiO<sub>2</sub>-na. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 658-671. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.006>

Bozell, J. J., Petersen, G. R., 2010. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US department of energy's "top 10" revisited. *Green Chemistry*, 12(4), 539-55. <https://doi.org/10.1039/b922014c>

Chen, C., Qu, S., Guo, M., Lu, J., Yi, W., Liu, R., Ding, J., 2021. Waste limescale derived recyclable catalyst and soybean dregs oil for biodiesel production: Analysis and optimization. *Process Safety and Environmental Protection*, 149, 465-475. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.022>

Cherubini, F., 2010. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412-1421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>

Coronado, I., Stekrova, M., Reinikainen, M., Simell, P., Lefferts, L., Lehtonen, J., 2016. A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26), 11003-11032. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.032>

Cortright, R. D., Davda, R. R., Dumesic, J. A., 2002. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418(6901), 964-967. <https://doi.org/10.1038/nature01009>

Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A., 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1), 171-186. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>

Domínguez-Barroso, V., Herrera, C., Larrubia, M. Á, Alemany, L. J., 2019. Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons. *Fuel Processing Technology*, 190, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.011>

Gilkey, M. J., Xu, B., 2016. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading. *ACS Catalysis*, 6(3), 1420-1436. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02171>

Jiménez, C., 2015. Reformado de combustibles logísticos sobre catalizadores de níquel con base de espinela (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). UPV/EHU, Leioa, Tesis doctoral.

Jin, X., Yin, B., Xia, Q., Fang, T., Shen, J., Kuang, L., Yang, C., 2019. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function

catalysts: Opportunities and challenges. *ChemSusChem*, 12(1), 71-92. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801620>

Junior, E. G. S., Justo, O. R., Perez, V. H., da Silva Melo, F., Reyero, I., Serrano-Lotina, A., Mompean, F. J., 2020. Biodiesel synthesis using a novel monolithic catalyst with magnetic properties ( $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/sepiolite/\gamma-Fe_2O_3$ ) by ethanolic route. *Fuel*, 271, 117650. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117650>

Leoneti, A. B., Aragão-Leoneti, V., de Oliveira, Sonia Valle Walter Borges., 2012. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, 45, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.032>

Mäki-Arvela, P., Murzin, D. Y., 2017. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols: From fundamental studies towards industrial applications. *Catalysts*, 7(9) <https://doi.org/10.3390/catal7090265>

Morales-Marín, A., Ayastuy, J. L., Iriarte-Velasco, U., Gutiérrez-Ortiz, M. A., 2019. Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 931-945. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.020>

Neto, A. S. B., Oliveira, A. C., Filho, J. M., Amadeo, N., Dieuzeide, M. L., de Sousa, F. F., Oliveira, A. C., 2017. Characterizations of nanostructured nickel aluminates as catalysts for conversion of glycerol: Influence of the preparation methods. *Advanced Powder Technology*, 28(1), 131-138. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.013>

Nichele, V., Signoretto, M., Menegazzo, F., Gallo, A., Dal Santo, V., Cruciani, G., Cerrato, G., 2012. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.003>

Petrus, L., Noordermeer, M. A., 2006. Biomass to biofuels, a chemical perspective. *Green Chemistry*, 8(10), 861-867. <https://doi.org/10.1039/b605036k>

Remón, J., Giménez, J. R., Valiente, A., García, L., Arauzo, J., 2016. Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process. *Energy Conversion and Management*, 110, 90-112. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.070>

Reynoso, A. J., Ayastuy, J. L., Iriarte-Velasco, U., Gutiérrez-Ortiz, M. A., 2018. Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 86-101. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.001>

Shabaker, J. W., Davda, R. R., Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A., 2003. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 215(2), 344-352. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00032-0)

Shafiei Alavijeh, R., Karimi, K., van den Berg, C., 2020. An integrated and optimized process for cleaner production of ethanol and biodiesel from corn stover by mucor

indicus. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119321. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119321>

Shokrollahi Yancheshmeh, M., Alizadeh Sahraei, O., Aissaoui, M., Iliuta, M. C., 2020. A novel synthesis of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from a ni-al mixed-metal alkoxide as a highly efficient catalyst for hydrogen production by glycerol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118535. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118535>

Su, X., An, P., Gao, J., Wang, R., Zhang, Y., Li, X., Sun, M., 2020. Selective catalytic hydrogenation of naphthalene to tetralin over a ni-mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(10), 2566-2576. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.010>

Takkellapati, S., Li, T., Gonzalez, M. A., 2018. An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1615-1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q., Li, W., 2005. Characterizations and activities of the nano-sized ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ni/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 290(1), 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.020>