



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol con catalizadores de níquel.

Efecto del método de preparación y la adición de magnesio como promotor

Autor:
Joseba Udaeta Gordón
Director:
Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz
Dr. Jose Luis Ayastuy Arizti

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE.....	1
1.2. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	2
1.3. BIODIÉSEL Y GLICEROL.....	2
1.4. REFORMADO EN FASE ACUOSA DE GLICEROL	3
1.5. CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL APR DE GLICEROL.....	5
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	7
3. MATERIALES, MÉTODOS Y REACTIVOS	8
3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	8
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	8
3.2.1. Reducibilidad	9
3.2.2. Basicidad	10
3.2.3. Propiedades texturales.....	10
3.2.4. Fases presentes y estructura	11
3.2.5. Cuantificación del níquel metálico accesible	12
3.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN EL APR DE GLICEROL.....	12
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	16
4.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL REFORMADO ACUOSO DE GLICEROL .	16
4.1.1. Efecto del método de preparación del catalizador sin promotor.....	16
4.1.2. Efecto del Mg como promotor en la reacción APR de glicerol	18
4.1.3. Composición de los gases de reacción	22
4.1.4. Composición de los líquidos de reacción.....	22
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	24
4.2.1. Fases presentes y estructura	24
4.2.2. Propiedades texturales.....	27
4.2.3. Reducibilidad del níquel.....	30
4.2.4. Basicidad	32
4.2.5. Níquel metálico accesible.....	34
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES USADOS	35
4.3.1. Fases presentes y estructura	35
4.3.2. Propiedades texturales.....	37
4.3.3. Reducibilidad del níquel.....	38
4.4. DISCUSIÓN GENERAL	40

5. CONCLUSIONES	42
6. NOMENCLATURA	43
6.1. ACRÓNIMOS	43
6.2. SÍMBOLOS GRIEGOS.....	44
7. BIBLIOGRAFÍA	46

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es utilizado ampliamente por la industria en gran variedad de aplicaciones. Se emplea, por ejemplo, en la síntesis de productos químicos como el amoníaco, en procesos de hidrosulfuración, hidrocrackeo, procesos de saturación de grasas y aceites, en la industria metalúrgica para la reducción de metales y electrónica en la producción de semiconductores y, más recientemente, como combustible en las pilas de hidrógeno (Ramachandran y Menon, 1998).

El aumento de la demanda energética junto al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero establece la necesidad de un cambio en el sistema energético actual, basado en los recursos fósiles. En su combustión para la obtención de energía, los recursos fósiles producen el 70% de las emisiones de gases de CO₂. Además existe la limitación de ser no renovables ya que se extraen a una velocidad mayor a la cual son generados (Höök y Tang, 2013).

La idea de un sistema energético basado en el hidrógeno fue formulada después de la crisis del petróleo en la década de 1970 con el término de “Economía del Hidrógeno” (Ball y Weeda, 2015). El hidrógeno es considerado un portador de energía o vector energético; sin embargo, no existe libre en la naturaleza y es necesario producirlo. Como portador de energía, el hidrógeno puede emplearse en un motor de combustión interna o en pilas de combustible. En el motor de combustión interna, debido a las temperaturas elevadas, se puede llegar a producir NO_x, mientras que en pilas de combustible, solamente se produce agua como subproducto.

1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de producir energía eléctrica a partir de la energía química de un combustible, siendo el más empleado el hidrógeno. La primera pila de combustible data de 1839, cuando la diseñó William Robert Grove. Existen diversos tipos de pilas en función del combustible o electrolito empleado. Las pilas de combustible más importantes son las de pilas de metanol directo (DMFC), de ácido fosfórico (PAFC), alcalinas (AFC), de óxido sólido (SOFC), de sal de carbonato fundida (MCFC) y de membrana de intercambio protónico (PEMFC). En el caso de que el combustible empleado sea hidrógeno, éste se alimenta al ánodo, donde se disocia por medio de un catalizador y libera electrones. Los protones atraviesan el electrolito mientras los electrones avanzan por un circuito externo, y se combinan en el cátodo (alimentado con aire) generando agua (Das y cols., 2017).

En el ánodo, se da la reacción de oxidación en la Ecuación (1), en el cátodo, se da la reacción de reducción de la Ecuación (2), siendo la Ecuación (3) la referente a la reacción global existente en la pila de combustible:



Actualmente, las pilas de combustible se encuentran en pleno proceso de desarrollo tanto de la formulación de los catalizadores del ánodo como de la membrana electrolítica para aumentar su vida útil. Una vez se consiga el hidrógeno se integraría en mayor medida dentro del sistema energético gracias a la mayor comercialización de las pilas (Das y cols., 2017).

1.2. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

Los principales mercados para el hidrógeno dependerán especialmente de cuatro aspectos (Sharma y Ghoshal, 2015):

- El coste de producción del hidrógeno.
- Los avances en las tecnologías que emplean hidrógeno.
- Las restricciones de las emisiones de gases de efecto invernadero.
- El coste de los sistemas energéticos competidores.

Para el uso del hidrógeno como combustible existen dos propiedades muy importantes: el poder calorífico y su densidad. El hidrógeno presenta una elevada densidad energética en base másica (122 MJ/kg) y una baja densidad energética en base volumétrica (10 MJ/m³) en fase gaseosa (Sinigaglia y cols., 2017). Con estas propiedades, para la obtención de energía, aunque se requiere de una pequeña cantidad másica es necesario el empleo de un gran volumen de hidrógeno, existiendo grandes dificultades para su transporte y almacenamiento. El reto del almacenamiento ha presentado soluciones como el almacenamiento de gas comprimido, en fase líquida de forma criogénica, en hidruros metálicos o bien adsorbido en nanoestructuras de carbono (Sharma y Ghoshal, 2015).

El hidrógeno se puede transportar en forma líquida, de forma criogénica en camiones cisterna o vagones de tren. Este sistema de transporte se ve favorecido ya que el hidrógeno tiene a una presión atmosférica, una densidad de 71 kg/m³, 800 veces mayor que en fase gas. No obstante, para licuar el hidrógeno se necesita enfriar hasta 21 K, requiriendo un sistema complejo con etapas de compresión y enfriamiento demanda una gran cantidad de energía eléctrica entre 8-12 kWh/kg H₂.

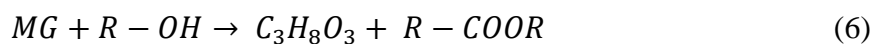
Otro sistema alternativo es el transporte mediante líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs), siendo los más comunes el tolueno y el dibenciltolueno. Estos líquidos contienen hidrógeno almacenado mediante un proceso de hidrogenación, que puede desprenderse cuando son sometidos a reacciones de deshidrogenación. El proceso de hidrogenación es exotérmico, liberándose calor en su almacenamiento, mientras que la deshidrogenación es endotérmica, requiriendo un aporte de calor (Wulf y Zapp, 2018).

1.3. BIODIÉSEL Y GLICEROL

Actualmente, existe la necesidad de producir energía limpia y de forma renovable haciendo frente al agotamiento de los combustibles fósiles y a la reducción de emisiones de efecto invernadero. El biodiésel es una fuente de energía alternativa con bajo impacto ambiental, biodegradable y con balance de CO₂ cercano a cero y el principal subproducto en su producción es el glicerol (Cormos y Cormos, 2017). La producción global de biodiésel ha crecido un 28% de media entre los años 2005 y 2015 (Naylor y Higgins, 2018).

El biodiésel se produce a partir de aceites mediante un proceso de transesterificación con alcoholes. En este proceso, a partir de un mol de triglicérido (TG) con 3 moles de un alcohol de bajo peso molecular, se transforma en diglicérido (DG), posteriormente en monoglicérido

(MG) y finalmente se obtienen 3 moles de un éster monoalquílico (COOR) y glicerol como subproducto mediante el siguiente mecanismo compuesto por las Ecuaciones (4), (5) y (6):



Con el crecimiento mencionado en la producción de biodiésel, la acumulación del subproducto glicerol origina problemas económicos y medioambientales. Por lo tanto, la producción de hidrógeno a partir de este exceso de glicerol es una alternativa renovable para reducir su acumulación (Lin y cols., 2013).

Por otro lado, es fundamental que la materia prima empleada para la obtención de biodiésel minimice el impacto ambiental. Los aceites empleados se obtienen a partir de cultivos energéticos que pueden competir con la industria alimenticia. El empleo de cultivos alimentarios en la producción de biocombustibles provoca un gran impacto social modificando el precio de los cultivos empleados, ya que se produce un enfrentamiento entre la alimentación y los combustibles. Sin embargo, los cultivos no alimentarios se pueden plantar en tierras áridas reduciendo el impacto ambiental y el coste de producción (Bhatia y cols., 2017).

1.4. REFORMADO EN FASE ACUOSA DE GLICEROL

El hidrógeno se puede producir mediante la electrolisis del agua o a partir de procesos biológicos o termoquímicos. El mecanismo más utilizado para la producción de hidrógeno es el proceso termoquímico. Los principales procesos termoquímicos son el reformado autotérmico (ATR), reformado con oxidación parcial (POR), reformado con agua en estado supercrítico (SCWR), reformado con vapor (SR), gasificación y reformado en fase acuosa (APR) (Schwengber y cols., 2016).

Los procesos de reformado para la obtención de hidrógeno difieren en las condiciones de operación, con grandes diferencias según la fase en la que se realiza el reformado. La operación en fase líquida requiere temperaturas moderadas (<300 °C) y presiones moderadas cercanas a 50 bar mientras que los procesos en fase gas requieren altas temperaturas (hasta 1000 °C, dependiendo del reactivo) y bajas presiones (<10 atm). En la Figura 1 se presenta un esquema comparativo de distintos procesos catalíticos para la obtención de hidrógeno.

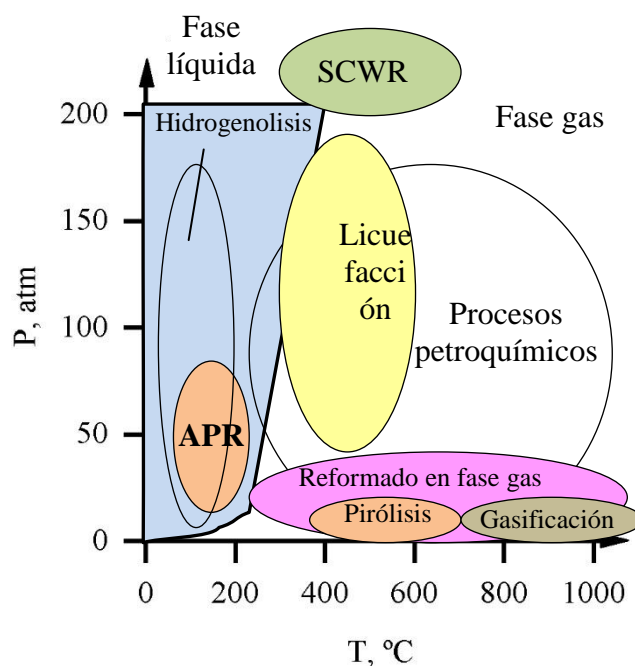


Figura 1. Diagrama con condiciones de operación para los procesos de obtención de hidrógeno (adaptado de Chheda y cols., (2007)).

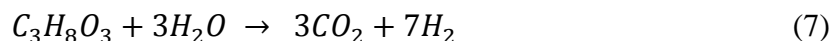
Dentro de los procesos termoquímicos, el reformado con vapor (SR) es el método más común para obtener hidrógeno a partir del glicerol. El reformado con vapor tiene lugar en estado gas y a presión atmosférica requiriendo de un gran aporte de calor para lograr la vaporización de los reactivos. El proceso SR ideal se compone de dos reacciones. En primer lugar, se da la descomposición del glicerol y posteriormente la reacción *Water-Gas Shift* (WGS). La primera reacción es altamente endotérmica, requiriendo un gran aporte energético ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = 250 \text{ kJ/mol}$), mientras que la segunda es ligeramente exotérmica, liberando una pequeña cantidad de calor ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -41 \text{ kJ/mol}$). La producción de hidrógeno mediante este proceso se ve influenciado por la relación molar agua/glicerol, cuyos valores elevados favorecen altas conversiones y la producción de hidrógeno. No obstante, una gran cantidad de agua requiere un coste de vaporización muy elevado.

Un proceso alternativo al reformado con vapor es el reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming*, APR). Este proceso, llevado a cabo por primera vez en 2002 por el grupo del Prof. Dumesic, es una propuesta muy atractiva, ya que evita la vaporización empleando temperaturas y presiones moderadas. La reacción APR de glicerol es una reacción trifásica con los reactivos líquidos, el catalizador sólido y los productos de reacción tanto líquidos como gases. La descomposición del glicerol es una reacción endotérmica favorecida a altas temperaturas; sin embargo, aumentar la temperatura requiere de un aumento de la presión para mantener los reactivos en fase líquida. En cambio, la reacción WGS es favorecida a bajas temperaturas aumentando la producción de H_2 . De esta forma, el proceso APR realizado a temperaturas moderadas, favorece el equilibrio de la reacción WGS, convirtiendo el CO formado en el reformado y produciendo más hidrógeno.

El proceso APR ofrece ventajas frente al proceso SR son: (i) un menor coste energético, (ii) mayor eficiencia en la recuperación de calor, y (iii) una reducción del volumen de los reactores ya que los reactivos poseen mayor densidad que en fase gas. Otra ventaja, dada la

baja temperatura de operación, es la menor formación de coque, que podría llegar a desactivar el catalizador. A pesar de estas ventajas, el proceso es menos selectivo debido a la formación de alcanos al reducir la temperatura de operación y la dependencia del rendimiento del proceso en el catalizador empleado (Schwengber y cols., 2016).

La reacción global del proceso APR se presenta en la Ecuación (7):



Esta reacción se desgrana en primer lugar en la descomposición del glicerol, Ecuación (8):



Posteriormente, mediante la reacción *Water-Gas Shift* se elimina el CO, obteniéndose CO₂ e H₂, Ecuación (9):



Además de estas reacciones que forman el mecanismo ideal, pueden darse reacciones indeseadas como la formación de alcanos, principalmente CH₄, por hidrogenación de CO y/o CO₂, o la reacción de Fischer-Tropsch.

Las reacciones secundarias de metanación, indeseadas por la disminución en la producción de hidrógeno, son las siguientes, representadas por las Ecuaciones (10) y (11):



En el proceso APR ideal se dan la ruptura de enlaces C-C y C-H. La ruptura de los enlaces C-H avanza hacia la formación de H₂, CO₂ y CO. El CO formado puede sufrir reacciones de hidrogenación derivando a la formación de CH₄. Sin embargo, la ruptura de los enlaces C-C favorece la reacción WGS reduciendo la formación de CH₄ y aumentando el H₂ producido. Además debe evitarse la ruptura de los enlaces C-O que da lugar a la formación de compuestos de carácter ácido que posteriormente sufran reacciones de deshidratación formando alcanos.

1.5. CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL APR DE GLICEROL

En la producción de hidrógeno mediante procesos de reformado es esencial la presencia de un catalizador que reduzca la energía de activación y fomente la cinética del proceso químico. Un catalizador efectivo para el proceso APR debe ser activo en la ruptura de los enlaces C-C y C-H además de favorecer la reacción WGS. Los catalizadores más efectivos en APR son los metales nobles como Rh, Ru, Ir, Pt o Pd, siendo el platino el más activo, normalmente soportado en un sólido poroso con carácter básico. Los soportes básicos muestran alta actividad y selectividad a H₂ aunque su baja estabilidad en condiciones hidrotermales limita su aplicación. Los catalizadores basados en metales nobles poseen limitaciones en su disponibilidad y coste, procurándose su sustitución por otros basados en metales de transición, siendo una alternativa atractiva es el uso del níquel dado su alta actividad en la ruptura de los enlaces C-C (Larimi y cols., 2016).

Debido a las condiciones de operación APR, el catalizador debe mostrar una alta resistencia hidrotérmica. Los catalizadores de níquel soportado sobre alúmina poseen una buena resistencia mecánica. La alúmina proporciona una alta superficie específica y porosidad pero carece de resistencia hidrotérmica. Debido a ello, la alúmina se hidrata a la fase boehmita (γ -AlOOH). Además, está termodinámicamente favorecida la oxidación y sinterización del níquel metálico que constituye la fase activa. Todo ello provoca la desactivación del catalizador (El Doukkali y cols., 2017). Por tanto, es necesario investigar para mejorar las prestaciones de los catalizadores de níquel. En este sentido, los catalizadores formados a partir de la espinela aluminato de níquel presentan buenas propiedades texturales, redox, ácido/base y alta estabilidad térmica (Neto y cols., 2017).

La espinela estequiométrica de níquel-alúmina al ser reducida, genera un catalizador con níquel metálico altamente disperso en la superficie del sólido. Este catalizador ha presentado alta actividad y estabilidad en condiciones hidrotérmicas, sin embargo, también es activo en la producción de CH_4 , comprometiendo la selectividad a hidrógeno. Para obtener una alta selectividad a hidrógeno, el catalizador debe ser activo en la ruptura de los enlaces C-C y facilitar la reacción WGS (Schwengber y cols., 2016), pero debe ser inactivo en la ruptura del enlace C-O.

La acidez favorece la ruptura de enlaces C-O formando hidrocarburos ligeros y compuestos oxigenados solubles en agua, disminuyendo la selectividad a H_2 (Coronado y cols., 2016) mientras que la basicidad disminuye la actividad en la ruptura C-O y aumenta la actividad de la reacción WGS, aumentando la selectividad a H_2 (Stekrova y cols., 2018).

El catalizador de Ni formado a partir del aluminato de níquel y reducido a $700\text{ }^\circ\text{C}$ presenta buenas prestaciones; sin embargo, la selectividad a hidrógeno (alrededor del 25%) presenta aún un elevado margen de mejora. En éste trabajo se propone modificar las propiedades del catalizador empleando Mg como promotor.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

La valorización de glicerol, subproducto en el proceso de obtención de biodiésel, es fundamental para aumentar la rentabilidad de biorefinerías. De entre el amplio abanico de productos en los que se puede valorizar el glicerol, destaca el hidrógeno, que como combustible, ayudaría a mitigar el efecto de cambio climático. El reformado acuoso (APR) es un proceso reciente, que permite obtener corrientes ricas en hidrógeno. El níquel es un catalizador prometedor para este proceso, aunque, debido a sus características, también produce metano, disminuyendo así la selectividad a hidrógeno. El empleo de la espinela NiAl_2O_4 como precursor del catalizador ha demostrado producir catalizadores prometedores, con altas conversiones de glicerol a la fase gas. Sin embargo, y debido a su acidez, la selectividad a hidrógeno se ve mermada por la hidrogenación del CO. En este contexto, el objetivo general de este trabajo es mejorar las prestaciones del catalizador de níquel para aumentar la selectividad a hidrógeno en el proceso APR de glicerol. Como estrategia de mejora se ha propuesto la incorporación de magnesio como promotor básico.

Éste objetivo general pretende alcanzarse mediante la consecución de los siguientes objetivos más específicos:

- (i) Sintetizar y caracterizar el catalizador de Ni/ γ -alúmina obtenido por impregnación húmeda.
- (ii) Sintetizar y caracterizar catalizadores de níquel con Mg como promotor. El precursor original es el aluminato de níquel estequiométrico, sobre el cual se depositará Mg mediante impregnación húmeda. Las cargas de Mg nominales son 3, 5 y 10% en peso.
- (iii) Evaluar el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados en el reformado en fase acuosa de glicerol.
- (iv) Estudiar el efecto de la forma de preparación del catalizador sin promotor en el rendimiento catalítico APR de glicerol.
- (v) Estudiar el efecto del Mg como promotor en las características fisicoquímicas del catalizador, y en el rendimiento catalítico, que se realizará por comparación con el catalizador obtenido por coprecipitación.
- (vi) Determinar la carga de Mg óptima para mejorar las prestaciones en el APR de glicerol.

3. MATERIALES, MÉTODOS Y REACTIVOS

3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este trabajo, como precursor catalítico del níquel se ha empleado la espinela aluminato de níquel de composición estequiométrica (NiAl_2O_4), sintetizado previamente en el grupo de investigación TQSA del Departamento de Ingeniería Química de la UPV/EHU. La síntesis se ha realizado por coprecipitación en medio básico empleando NH_4OH (0,6M), a partir de las sales precursoras acetato de níquel y nitrato de aluminio. Una vez precipitado el sólido resultante, éste fue filtrado y secado en estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Finalmente, el sólido se calcinó en mufla a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, empleando una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El contenido de Ni en esa espinela es de 31,3% en peso, medido mediante análisis de XRF (muy cercano a la composición estequiométrica, 33,2%). El catalizador así obtenido, sobre el cual se deposita el Mg, se ha denominado NiAl.

Para estudiar la influencia del método de preparación del catalizador de níquel, se ha preparado un catalizador de Ni/ γ -alúmina, incorporando el Ni por impregnación húmeda. El soporte (γ -alúmina) ha sido sintetizado a partir del nitrato de aluminio noahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), calcinándolo a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Posteriormente, se ha incorporado el níquel mediante impregnación húmeda. Debido a la elevada carga nominal del níquel (18% en peso) ha sido necesario prepararlo mediante dos impregnaciones consecutivas. El contenido nominal del 18% en masa de níquel corresponde a la cantidad de níquel metálico que se obtiene al reducir a $700\text{ }^\circ\text{C}$ el precursor NiAl_2O_4 . El catalizador así obtenido se denomina Im-NiAl.

El magnesio ha sido incorporado sobre NiAl_2O_4 mediante impregnación húmeda, a partir de la sal precursora nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Este proceso se ha llevado a cabo en un rotavapor, a vacío, y a temperatura ambiente. Se han preparado tres muestras con diferentes cargas nominales de Mg: 3%, 5% y 10% de Mg en peso. Estos catalizadores se han denominado XMgNiAl, donde X indica el contenido nominal de magnesio (en % en peso).

El procedimiento experimental para la preparación de los catalizadores ha sido la siguiente. En el balón del rotavapor se introduce la cantidad deseada de sólido que hará de soporte, que se desgasifica a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$. De esta forma, se eliminan aquellos compuestos adsorbidos en los poros del sólido (CO_2 , humedad, etc.). Mientras tanto, se prepara una disolución del precursor correspondiente (nitrato de magnesio hexahidratado o acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en agua desionizada y se agita durante media hora. Una vez transcurrido ese tiempo se comienza la impregnación de la disolución del precursor en la espinela, manteniendo una velocidad de rotación de 90 rpm durante 2 horas, tiempo suficiente para el contacto entre la disolución del precursor y el soporte. A continuación, se realiza el secado del disolvente en vacío a $32\text{ }^\circ\text{C}$. Todos los sólidos preparados de esta manera se secan en estufa durante 24 h a $110\text{ }^\circ\text{C}$, para finalmente calcinarlos en una mufla a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, usando una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A la hora de interpretar los resultados catalíticos es importante tener una buena caracterización físico-química de ellos que ayuden a correlacionar estas propiedades con la actividad. Los catalizadores empleados en este trabajo han sido caracterizados en fresco (tanto

calcinados como reducidos, que es como se activan en el reactor) y tras ser utilizados en reacción (catalizadores usados). En algunas técnicas de caracterización no se puede realizar la reducción in situ, como por ejemplo en la fisisorción de N₂ y el análisis DRX. En tal caso, se realiza una reducción externa (ex situ) simulando lo que ocurre en el reactor. Para ello se emplea un reactor tubular de cuarzo, que se introduce en un horno vertical, donde el sólido a reducir se coloca en forma de lecho, ubicado entre dos capas de lana de cuarzo. Posteriormente, se hace circular una corriente de 50 ml/min de una mezcla 20% H₂/He y se calienta con una rampa de 10 °C/min, hasta 700 °C, y se mantiene a esta temperatura durante 1 h. Posteriormente, en el mismo reactor, se realiza su pasivación, haciendo fluir a través del lecho una mezcla 5% O₂/He a 15 °C durante 15 minutos, con objeto de proteger al catalizador de una oxidación más profunda, ya que el níquel es muy pirofórico. Los catalizadores usados en reacción se nombran añadiendo la letra U al final de su nombre, por ejemplo, Im-NiAlU.

3.2.1. Reducibilidad

En la reacción APR, el níquel activo es el que está en forma metálica. Por tanto, es importante conocer cómo se reducen estas muestras, ya que aporta información útil de las distintas fases presentes en el catalizador. La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica de caracterización que permite determinar las especies reducibles en el catalizador, que consiste en aumentar la temperatura de la muestra mientras se hace pasar a través de ella un gas reductor (en este caso se ha empleado H₂ diluido). Para ello, se coloca el catalizador en un reactor de cuarzo en U (lecho fijo) entre dos lechos de lana de cuarzo, mientras se hace circular una corriente de 5% H₂/Ar y se aumenta la temperatura de forma controlada. Este análisis se ha llevado a cabo en el equipo *Micromeritics Autochem II* equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

El consumo de H₂ aporta información de la cantidad de níquel que ha logrado reducirse, de manera que un aumento del consumo de H₂ refleja una mayor cantidad de níquel reducido. El grado de reducción (G_r) indica el porcentaje de níquel reducido de todo el níquel existente en el catalizador. Se calcula mediante la Ecuación (12):

$$G_r = \frac{H_{2TPR-700}}{H_{2TPR-700} + H_{2TPR-950}} \quad (12)$$

H_{2TPR-700} y H_{2TPR-950} son los consumos de hidrógeno en el primer TPR hasta 700 °C y el segundo TPR hasta 950 °C. Se han usado dos protocolos, uno para los precursores catalíticos calcinados, sin pretratamiento y otro para los catalizadores usados en reacción.

Los catalizadores frescos calcinados son acondicionados con un flujo de He a 550 °C durante 1 h, calentándolo con una rampa de 10 °C/min, para eliminar las posibles impurezas que pueden tener adsorbidas. Posteriormente la muestra se somete a un enfriamiento hasta los 50 °C, también en flujo de He, y una vez alcanzada esta temperatura, se cambia el flujo a 5% H₂/Ar y se realiza una pre-reducción a 700 °C, durante 1 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Este procedimiento se ha diseñado para simular el pretratamiento in situ que se le realiza a con el catalizador previo a la reacción, y en este trabajo se denomina TPR-700. Seguido del TPR-700, la muestra se enfría en atmósfera inerte (circulando He). Finalmente, y con el fin de identificar el estado de reducción y las distintas especies de níquel presentes en el catalizador cuando comienza la reacción, se realiza un segundo análisis de reducción a temperatura programada hasta 950 °C, manteniéndolo durante 1 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. A este segundo análisis se le denomina TPR-950.

Para cuantificar el consumo de hidrógeno asociado a los procesos de reducción que ocurren en el sólido se emplea un detector de conductividad térmica (TCD), que compara la conductividad térmica del gas efluente del reactor de reducción con la del gas de referencia (5% H₂/Ar), reflejando el consumo de H₂. Esta medida puede verse afectada por el vapor de agua generado durante la reducción, por lo que es necesario preparar una trampa de isopropanol a su temperatura de fusión (-89 °C) capaz de atrapar todo el vapor de agua generado en la reducción.

Para caracterizar los catalizadores usados mediante esta técnica, la temperatura de la etapa de acondicionamiento es fijada en 220 °C, ya que se pretende evitar superar la temperatura de reacción (235 °C). A partir de ahí, el protocolo es idéntico a las anteriores.

3.2.2. Basicidad

En el reformado acuoso de glicerol, la acidez y la basicidad de la superficie juegan un papel principal en la distribución de productos. Por ello, se ha evaluado la basicidad superficial en las condiciones de reacción de todos los catalizadores preparados, es decir, una vez reducidas in situ a 700 °C.

La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica de caracterización basada en la monitorización de la desorción de un compuesto químico, previamente adsorbido en el sólido, según aumenta la temperatura de la muestra de forma controlada. Así, si el compuesto adsorbido tiene un carácter ácido, esta técnica permite cuantificar la basicidad de la superficie, tanto en forma de número total de centros básicos como en su fuerza relativa.

Los experimentos de TPD-CO₂ ha sido realizada en el equipo *Micromeritics Autochem II* acoplado a un espectrómetro de masas (MS) con el siguiente protocolo experimental.

En primer lugar se realiza un acondicionamiento de la muestra en flujo de He, calentando a 550 °C, durante 1 h, con rampa de 10 °C/min, para eliminar las posibles impurezas que haya adsorbidas en la superficie del sólido. Luego de enfriarse a 50 °C en flujo de He, se realiza la pre-reducción a 700 °C, para garantizar que al momento de medir la basicidad se encuentra en el mismo estado de reducción que al principio de la reacción. Luego de un segundo enfriamiento en atmosfera inerte (flujo de He) hasta 50 °C se pasa un flujo de 5% CO₂/He a través del lecho sólido durante una hora para saturar el sólido en CO₂. Posteriormente, y para eliminar el CO₂ fisisorbido, se circula un caudal de 50 ml/min de He a través de la muestra, a 50 °C, durante 1 h. El correspondiente TPD se lleva a cabo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, hasta 900 °C, en un flujo de He.

3.2.3. Propiedades texturales

La fisisorción de una molécula inerte es una técnica de caracterización que permite determinar las propiedades texturales de un sólido. Mediante esta técnica se puede obtener información sobre el área específica (mediante el método BET) y sobre el volumen de poros y distribución del tamaño de poro (mediante el método BJH).

El equipo empleado para los análisis es un *Micromeritics, modelo Tristar II* para sólidos mesoporos. Para evaluar las propiedades de las muestras reducidas, éstas han sido reducidas ex situ, tal y como se ha mencionado anteriormente. Antes de realizar el análisis se realiza una desgasificación a 300 °C durante 10 h.

En la Figura 2 se muestran los 6 tipos de isotermas existentes según la IUPAC

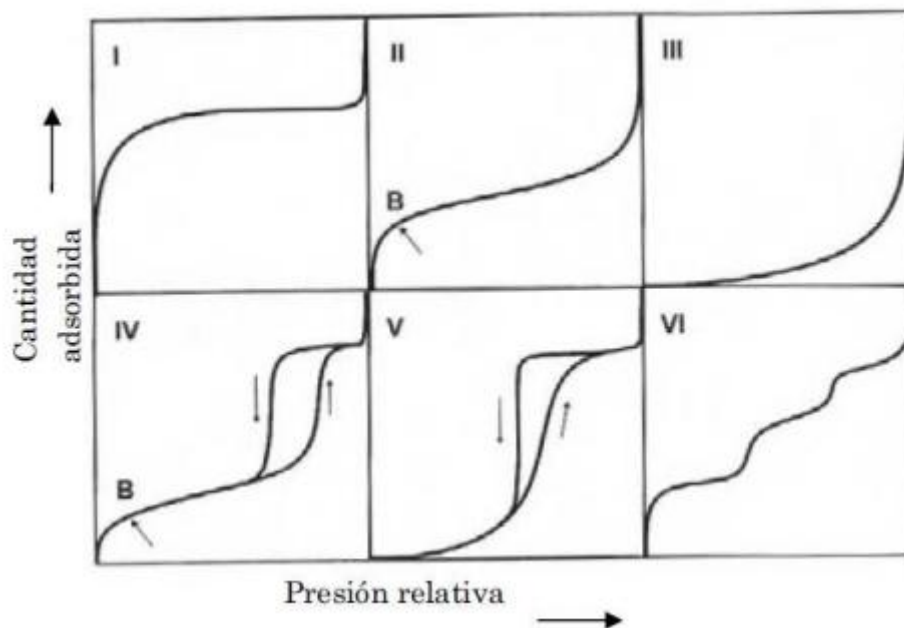


Figura 2. Clasificación y forma de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

La isoterma de tipo IV se presenta en sólidos mesoporosos, característica para los catalizadores de níquel sobre alúmina y espinela de níquel sintetizados en este trabajo. Presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos. La primera parte de la isoterma, coincidente con la isoterma de tipo II, corresponde a la adsorción en monocapa, aproximándose a un valor límite de cantidad adsorbida para altos valores de presión relativa.

3.2.4. Fases presentes y estructura

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite determinar la estructura de sólidos cristalinos de un material debido al comportamiento de los rayos al atravesar la muestra, así como identificar las fases presentes y calcular el tamaño medio de cristal.

El método empleado es el de análisis en polvo en el que las partículas de la muestra están orientadas al azar. La muestra es girada mientras varía el ángulo de incidencia del rayo y el del detector obteniendo un espectro llamado difractograma con intensidades y ángulos 2θ característicos de las fases cristalinas.

El análisis DRX se llevó a cabo con un difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con un tubo de cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha\text{media}}=1,5418 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,54060 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$) goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector PixCel, en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU.

El tamaño medio del cristalito en la dirección perpendicular al plano de reflexión se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer, Ecuación (13). Esta ecuación es útil para tamaños de cristal o dominio coherente de difracción inferiores a 10.000 \AA .

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (13)$$

Donde:

τ : Tamaño del cristal (Å)

K: Factor de forma (0,089 para cristales esféricos)

λ : Longitud de onda de la radiación X utilizada (1,5418 Å para tubo de cobre)

β : Ensanchamiento neto del pico de difracción (expresado en radianes)

El ensanchamiento neto se puede calcular mediante la ecuación de Warren, Ecuación (14):

$$\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (14)$$

Donde:

β_{obs} : anchura experimental observada

β_{ins} : anchura experimental (0,09 ° para el difractómetro empleado en el equipo)

La identificación de las fases presentes en las muestras, tanto frescas (calcinadas y reducidas) como usadas en reacción, se ha llevado a cabo mediante el uso de las fichas de difracción de la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.2.5. Cuantificación del níquel metálico accesible

El estado de oxidación del níquel activo para la reacción de reformado acuoso del glicerol es el metálico, es decir, completamente reducido. Para la determinación del número de átomos de níquel metálico accesibles en la superficie se ha empleado la quimisorción por pulsos de H₂.

Los catalizadores empleados requieren de un tratamiento previo en el que se calientan con una rampa de 10 °C/min a 550 °C en He durante 1 h y después se realiza la reducción del catalizador a 700 °C. La evaluación de la cantidad de Ni accesible se ha realizado mediante la quimisorción por pulsos de H₂, llevado a cabo a 40 °C en un equipo *Micromeritics Autochem II* con detector TCD habiendo realizado la pre-reducción del catalizador a 700 °C. El volumen inyectado en cada pulso es 0,5 ml, y se utiliza una mezcla 5% H₂/Ar.

3.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN EL APR DE GLICEROL

La reacción de reformado acuoso (APR) de una mezcla sintética de glicerol y agua se ha llevado a cabo en un sistema de reacción automatizado *Micro Activity Effi*, de la casa comercial P&ID EngTech, que consta de un reactor tubular de lecho fijo con placa porosa, separador líquido-gas acoplado a una célula Peltier, una bomba de alta presión, un tanque presurizado para la alimentación líquida y 3 líneas de alimentación de gases. En la Figura 3 se muestra el diagrama de flujo del equipo experimental empleado.

Los experimentos se han llevado a cabo con una velocidad espacial de 24,5 h⁻¹, proporcionada por una alimentación de 0,2 ml/min de una mezcla 10% en peso glicerol/agua, que simula la relación másica glicerol/agua de una corriente real de una planta de biodiésel. La reacción se ha llevado a cabo de forma isoterma, manteniendo la temperatura a 235 °C y una presión de 35 bar durante toda la reacción. La presión elegida es ligeramente superior a la presión de vapor de la mezcla reaccionante a esa temperatura, con el objeto de asegurarse la fase líquida en todo momento.

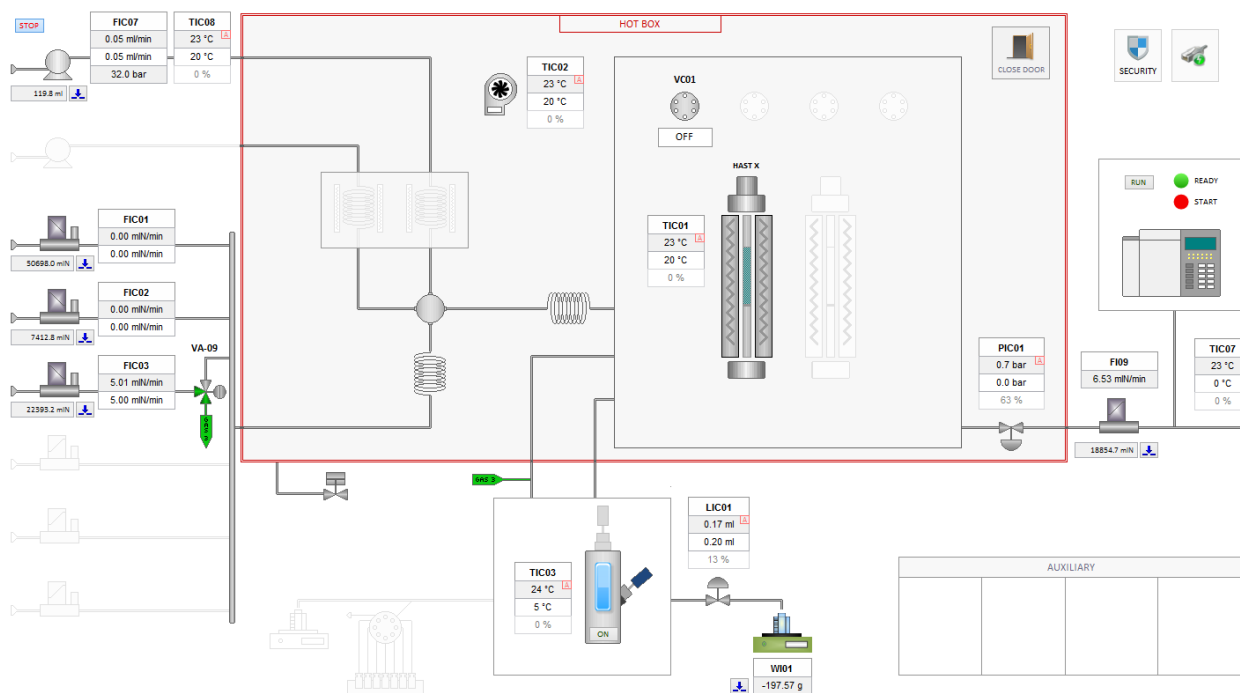


Figura 3. Esquema del sistema de reacción empleado.

Antes de colocarlo en el reactor, el catalizador ha sido molido y tamizado con un tamaño de partícula entre 40- 160 μm , que se coloca entre dos lechos de lana de cuarzo dentro del reactor. En el lecho se introduce un termopar de tipo K con un tubo de longitud variable sirviendo de recubrimiento del filamento y evitando el arrastre del lecho catalítico.

Previo a la reacción, el catalizador se reduce in situ a 700 $^{\circ}\text{C}$, durante 1 h, con una rampa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ empleando 50 ml/min de una mezcla 20% H_2/He . Posteriormente, el sistema de reacción se presuriza hasta alcanzar la presión de reacción. En ese momento, se comienza con la alimentación de 0,2 ml/min de la mezcla glicerol/agua al 10% en peso, y se realiza un calentamiento con sucesivas rampas a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 225 $^{\circ}\text{C}$ y 235 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente, evitando sobrepasajes en la temperatura, que llevarían a la rápida ebullición de la alimentación, con el consiguiente arrastre del lecho. Tras realizar este acondicionamiento, se lleva a cabo la reacción durante un tiempo total de 3 h. El tiempo inicial ($t=0$) se establece cuando es alcanzada la temperatura y la presión de reacción. Con objeto de minimizar el ruido en el análisis GC, la corriente gas atraviesa un depósito de amortiguación de 50 ml.

Los productos de reacción son separados, enfriándose mediante una célula Peltier refrigerada a 5 $^{\circ}\text{C}$, en gases no condensables y en líquidos. La corriente de gases es arrastrada con 40 mL/min de He y se analiza en línea mediante cromatografía gaseosa en un equipo *MicroGC Agilent 490*, que consta de 4 columnas de separación y 4 canales para su análisis, respectivamente. Las dos primeras columnas son tamices moleculares *MS5A* de 10 m de longitud donde se cuantifican el H_2 , CO y CH_4 . La tercera es una columna *PPQ* de 10 m de longitud y en ella se cuantifican CO_2 , etano y etileno. La última es una columna *$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$* que separa el resto de compuestos logrando la identificación del propano, propileno, isobutano y n-butano. La identificación de los compuestos se lleva a cabo a partir del tiempo de retención en el que aparece cada compuesto y la concentración de cada uno se determina a partir de calibraciones de compuestos y concentraciones conocidas. Los canales 2, 3 y 4

emplean He como gas de referencia mientras que el canal 1 emplea argón debido a la similitud entre las conductividades térmicas del H₂ y el He.

Las muestras líquidas son recogidas cada cierto tiempo en viales, y posteriormente analizadas *off line* por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) empleando agua ultrapura previamente desgasificada como fase móvil, que se impulsa con una bomba de alta presión *Waters 515 HPLC Pump*. La columna de separación es catiónica del tipo *Hi-Plex Ligand Exchange H Agilent*, y el detector empleado es de índice de refracción (*Waters 2414 Refractive Index Detector*).

También es analizado el contenido total de carbono (TOC) en la fase líquida, mediante el equipo *Shimadzu TOC -5050*. En este equipo se inyecta una cantidad conocida de líquido y se quema con aire sintético a 680 °C en un quemador catalítico, y el gas generado es enviado a un depurador halógeno y finalmente a un conjunto de células simples en un analizador de gases infrarrojo no dispersivo que detecta el CO₂ formado, obteniendo información sobre el contenido de carbono orgánico.

Las muestras líquidas son recogidas en viales de 1,5 ml cada media hora y preservadas para su análisis en frigorífico a 5 °C, de manera que se llevan directamente al HPLC o bien se prepara una dilución con 350 µL en 250 ml de agua ultrapura para estar en el intervalo de análisis del TOC. Las muestras gaseosas son analizadas en continuo en el *MicroGC*.

La Ecuación (14) determina la velocidad espacial (s) de la reacción a partir de la masa de catalizador empleada (en todos los casos la masa inicial ha sido w=0,5 g) y el flujo másico de glicerol empleado (\dot{m}).

$$s = \frac{\dot{m}}{w} \quad (14)$$

Los índices de reacción calculados y empleados en este trabajo, son:

La conversión del glicerol (X_{Gli}), que se determina como moles de glicerol reaccionado con respecto a los moles alimentados de glicerol, ambos por unidad de tiempo. Este índice se calcula a partir del análisis por HPLC y se calcula a partir de la variación de concentración de glicerol entre la muestra alimentación y la muestra a un determinado tiempo, de acuerdo a la Ecuación (15), asumiendo que la variación en el flujo de líquido es despreciable.

$$X_{gli}(\%) = \frac{F_{Gli}^0 - F_{Gli}}{F_{Gli}^0} \cdot 100 \quad (15)$$

La conversión de carbono a la fase gas (X_{Gas}), que se define como el flujo de átomos de carbono obtenidos en el gas con respecto al flujo de átomos de carbono alimentados. En análisis de carbono total en la corriente líquida se realiza mediante el análisis *TOC*, y, por diferencia, se calcula el carbono total en la fase gas. La conversión a gas se calcula a partir de la variación del contenido en carbono entre la muestra alimentación y la muestra a un determinado tiempo de acuerdo a la Ecuación (16).

$$X_{gas}(\%) = \frac{A_c^0 - A_c}{A_c^0} \cdot 100 \quad (16)$$

Un parámetro muy importante en el proceso de reformado de glicerol enfocado a la producción de hidrógeno es la selectividad a H₂, que es el producto de interés, y se define

como el flujo molar de H_2 obtenido con respecto a los moles de glicerol reaccionado por unidad de tiempo considerando la relación teórica de reformado de glicerol ($R=7/3$) y se calcula mediante la Ecuación (17).

$$S_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{F_{Gli}^0 - F_{Gli}} \cdot \frac{1}{R} \cdot 100 \quad (17)$$

La selectividad a CH_4 , producto indeseado que reduce la concentración de H_2 , se define como el flujo molar de CH_4 obtenido con respecto a los moles de glicerol reaccionado por unidad de tiempo y se calcula mediante la Ecuación (18).

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4}}{F_{Gli}^0 - F_{Gli}} \cdot 100 \quad (18)$$

El rendimiento a H_2 expresa la cantidad de H_2 que se obtiene con respecto a la cantidad que se podría obtenerse de forma ideal de acuerdo a la Ecuación (19).

$$\eta_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2\text{máx}}} \cdot 100 = \frac{F_{H_2}}{7 \cdot F_{Gli}^0} \cdot 100 \quad (19)$$

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales se muestran y discuten en dos partes: la primera incluye los resultados de la actividad catalítica, y posteriormente, se describirán y discutirán los resultados de la caracterización del catalizador. Finalmente, se realiza una discusión general de los resultados obtenidos, ligando el rendimiento catalítico con las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

4.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL REFORMADO ACUOSO DE GLICEROL

El rendimiento catalítico en el proceso APR de glicerol de los catalizadores sintetizados en este trabajo ha sido evaluado en reactor tubular continuo, a 235 °C y 35 bar, con una alimentación consistente en un 10% en peso de glicerol en agua, y una velocidad espacial de 24,5 h⁻¹. En los siguientes apartados se muestran las conversiones de glicerol, conversiones a gas, selectividades a hidrógeno y a metano, así como el rendimiento a hidrógeno, obtenidos con todos los catalizadores. Estos índices han sido obtenidos para las horas 1^a, 2^a y 3^a de reacción.

4.1.1. Efecto del método de preparación del catalizador sin promotor

El catalizador de níquel sin promotor ha sido preparado mediante dos métodos diferentes, como son la impregnación húmeda (Im-NiAl) y la coprecipitación (NiAl). En la Figura 4 se muestra la evolución de la conversión total de glicerol (X_{Gli}) y de la conversión a gas (X_{Gas}) obtenidos con los dos catalizadores, y cómo varía durante las tres horas que dura la reacción.

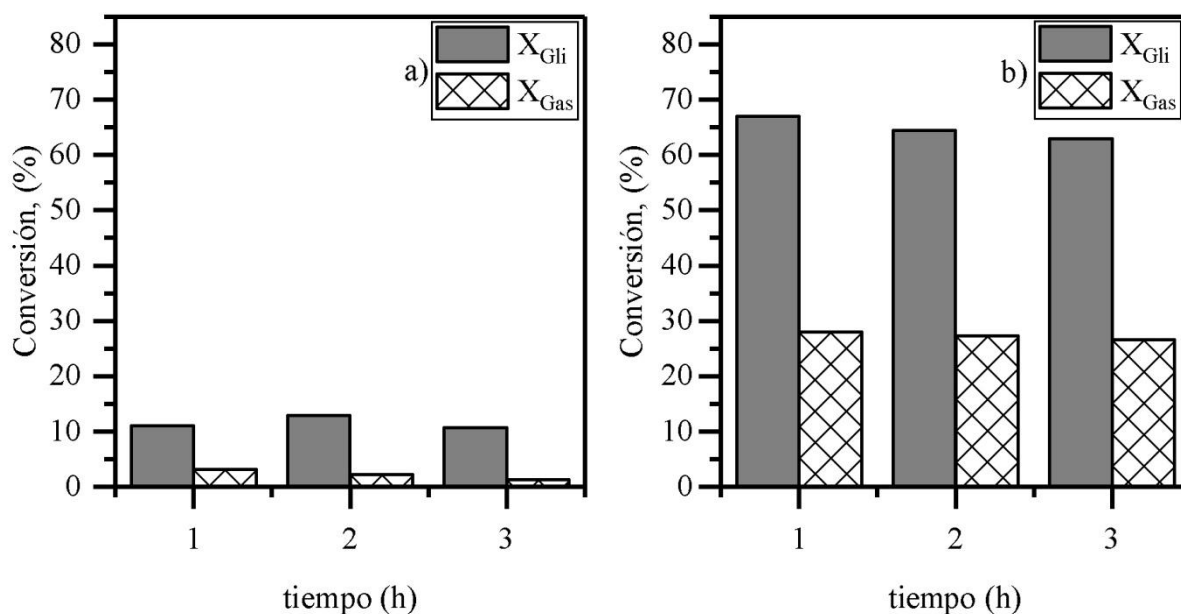


Figura 4. Conversión total de glicerol y conversión a gas, en las tres horas de reacción, para los catalizadores de níquel preparados por impregnación (a) y coprecipitación (b).

El catalizador preparado por impregnación (Im-NiAl) presenta conversiones de glicerol y a gas extremadamente bajas, siendo menores del 13% en la conversión del glicerol y menores del 4%, en la conversión a gas, respectivamente. Este catalizador posee baja actividad y no se observa una desactivación importante, ya que, a pesar de apreciar variación en conversión a gas, no se aprecia una disminución en la conversión de glicerol.

Es evidente que el catalizador preparado por coprecipitación (NiAl) ofrece una mayor actividad en el proceso APR, obteniendo conversiones totales de glicerol alrededor del 65% y conversiones a gas alrededor del 27% durante las tres horas que dura la reacción. En la Figura 4 se observa cómo X_{Gi} disminuye levemente en las tres horas de reacción, con una pérdida de actividad respecto a la primera hora de reacción del 4% (segunda hora) y 6,7% (tercera hora).

En la Figura 5 se representa la selectividad a hidrógeno y a metano obtenidos con ambos catalizadores. Como cabía esperar, la selectividad a hidrógeno es superior al metano para ambos catalizadores, y, a su vez, las selectividades ofrecidas por el catalizador NiAl son muy superiores a los ofrecidos por Im-NiAl.

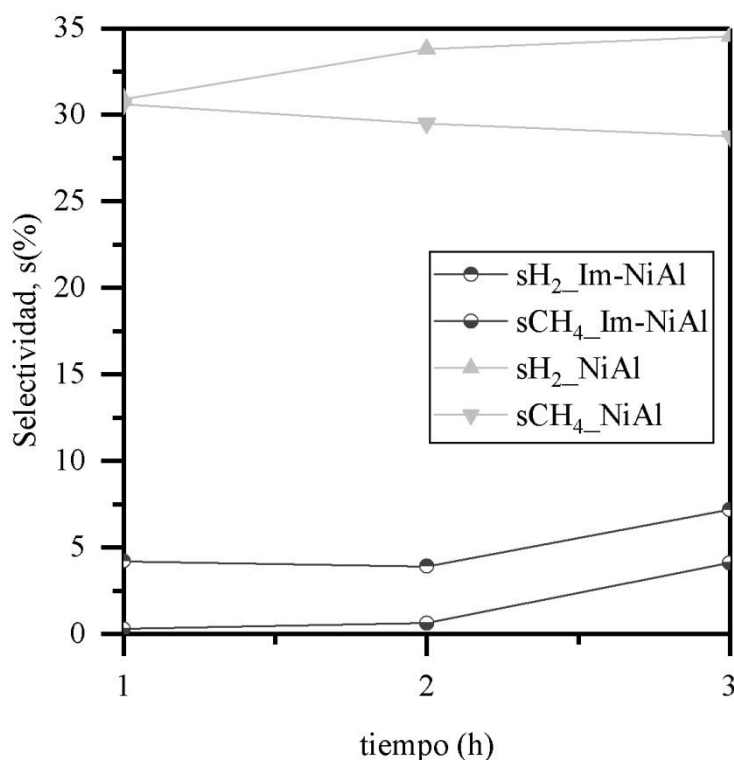


Figura 5. Selectividad hacia los compuestos de interés en el transcurso de la reacción para los catalizadores de níquel.

El catalizador Im-NiAl, además de ser muy poco activo, es muy poco selectivo a hidrógeno y a metano. Esto se debe a la muy baja conversión a gas, inferior al 4%. Sin embargo, el catalizador NiAl produce una mayor cantidad de H₂ siendo un 79,2% más selectivo, a pesar de que también produce CH₄, compuesto indeseado debido a la captación de átomos de H que no formarán H₂ con un incremento del 85,6 % en la selectividad a metano.

En la Figura 6 se muestra el rendimiento a hidrógeno de ambos catalizadores.

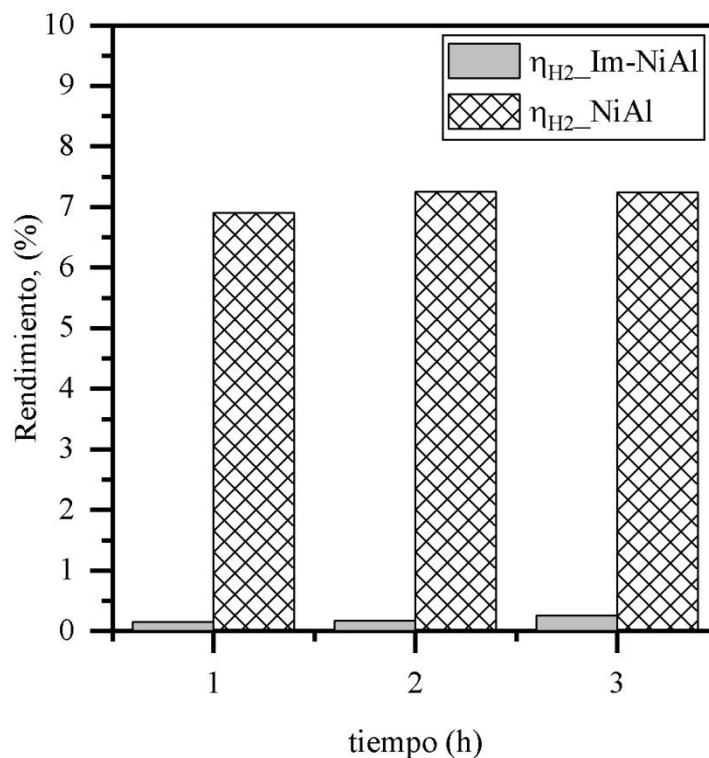


Figura 6. Rendimiento a H_2 de los catalizadores de níquel.

Con respecto al rendimiento en la producción de H_2 , el catalizador NiAl supera ampliamente a Im-NiAl. Por lo tanto, por estos motivos se decide la impregnación de magnesio sobre el catalizador NiAl para mejorarlo en el proceso APR.

4.1.2. Efecto del Mg como promotor en la reacción APR de glicerol

En la Figura 7 se muestra la evolución de X_{Gli} y X_{Gas} durante las tres horas de duración de la reacción, tanto para el catalizador original como los catalizadores con Mg como promotor.

Contrariamente a la hipótesis de partida, la adición de magnesio disminuye la actividad de los catalizadores, evaluado tanto como conversión de glicerol como conversión a gas. La X_{Gli} media durante las tres horas de reacción varía con el contenido en Mg siendo expresadas de mayor a menor: NiAl (64,8%) > 5MgNiAl (62,8%) > 3MgNiAl (60,8%) > 10MgNiAl (41,5%). X_{Gas} media también varía con la cantidad de Mg expresándose de mayor a menor: NiAl (27,3%) > 3MgNiAl (25,2%) > 5MgNiAl (24,2%) > 10MgNiAl (14,5%). De esta forma se aprecia que las X_{Gli} y X_{Gas} son menores con los catalizadores que contienen Mg. No obstante, estas conversiones disminuyen en el transcurso de la reacción. La disminución de X_{Gli} a la tercera hora de reacción de los catalizadores con magnesio respecto a la espinela de níquel es de 5,5%, 5,0% y 39,3% para los catalizadores 3MgNiAl, 5MgNiAl y 10MgNiAl, respectivamente. A su vez con respecto a X_{Gas} esta disminución es ligeramente mayor siendo 6,6%, 10,4%, 44,1% para los catalizadores 3MgNiAl, 5MgNiAl y 10MgNiAl, respectivamente.

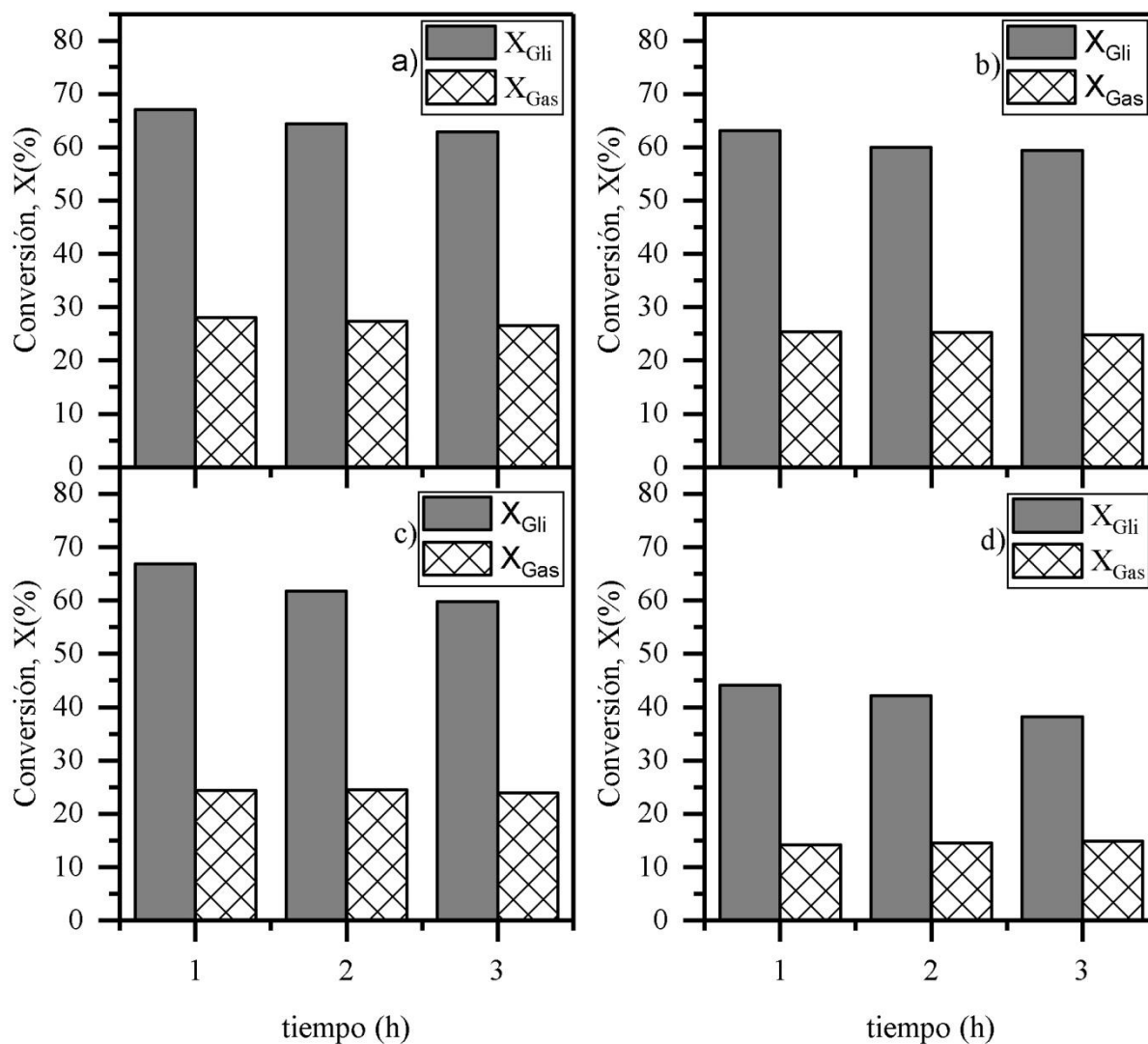


Figura 7. Conversión total de glicerol y conversión a gas de los catalizadores (a) NiAl, (b) 3MgNiAl, (c) 5MgNiAl y (d) 10MgNiAl, en las tres horas de reacción.

Hay que destacar que los catalizadores preparados en este trabajo presentan una relativamente baja conversión de carbono a fase gas (menores del 30% en el mejor de los casos). Este valor se podría aumentar considerablemente aumentando el tiempo espacial, es decir, disminuyendo la velocidad espacial. En el trabajo se ha optado por una velocidad espacial elevada ($24,5 \text{ h}^{-1}$), ya que está enmarcado en un trabajo más amplio que se pretende analizar el mecanismo de la reacción, para lo cual es necesario trabajar con tan bajas conversiones a gas, y obtener una fracción líquida representativa.

Asimismo, se muestra el efecto del contenido de Mg sobre la selectividad a H_2 en la Figura 8 y a CH_4 en la Figura 9.

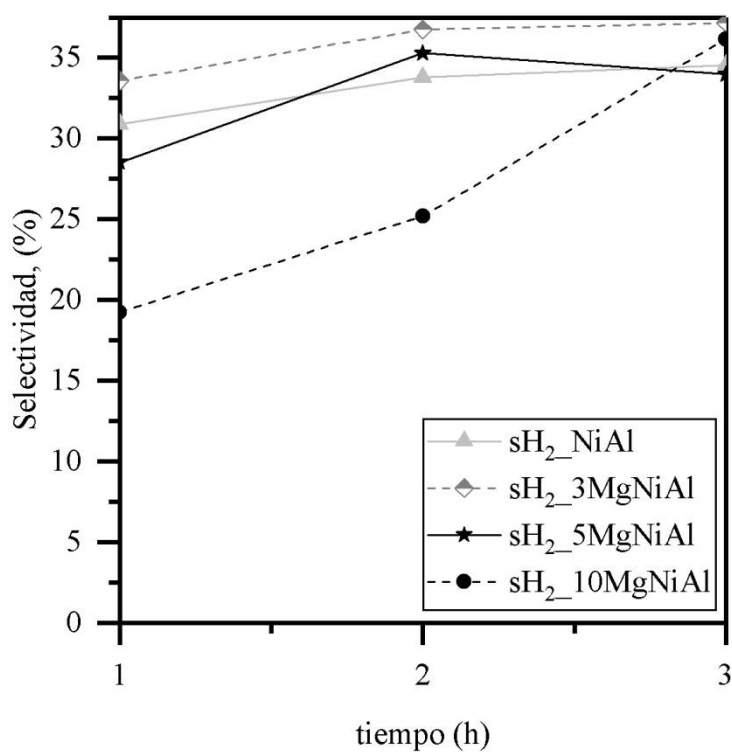


Figura 8. Selectividad a H₂ durante el transcurso de la reacción en los catalizadores con Mg como promotor.

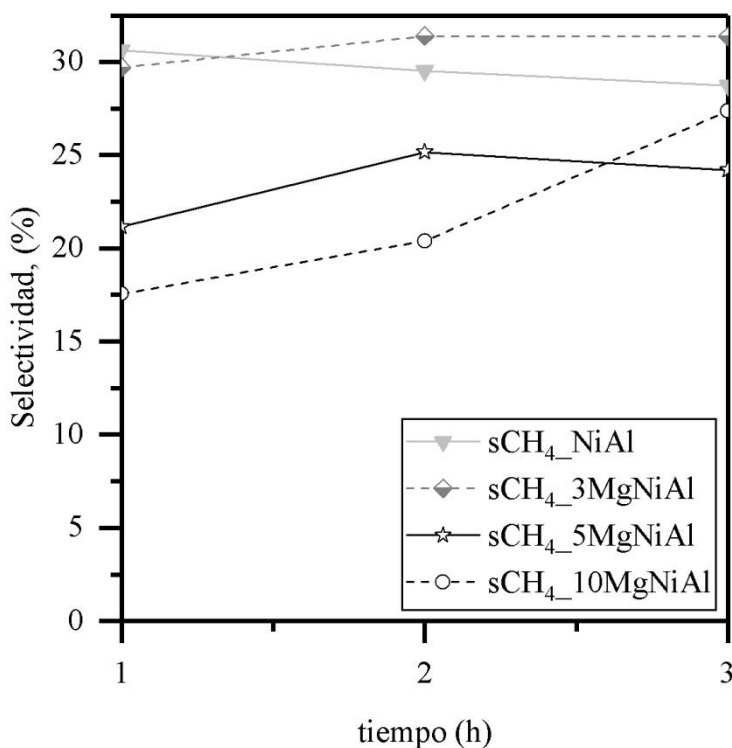


Figura 9. Selectividad a metano durante el transcurso de la reacción.

El efecto sobre la selectividad a hidrógeno del contenido de Mg es notable. La incorporación de 3% de Mg aumenta la selectividad a H₂, en comparación al catalizador original, aunque incrementos adicionales en el contenido de Mg reducen dicha selectividad. Así, para el

catalizador 3MgNiAl, la selectividad a hidrógeno es de 34-37%, y muestra una ligera tendencia creciente con el tiempo de operación. Para el catalizador 5MgNiAl, la selectividad a hidrógeno es muy parecida al catalizador sin promotor (29-35%). Finalmente, los catalizadores presentan con el tiempo de reacción un ligero aumento de la selectividad a hidrógeno. No obstante, para el catalizador 10MgNiAl, la selectividad cae al 19% en la primera hora de reacción, aunque luego aumenta considerablemente, sobrepasando en la tercera hora al catalizador NiAl.

La selectividad a CH₄ también aumenta con la adición de una pequeña cantidad de magnesio. Este aumento es observado solamente para el catalizador con 3MgNiAl y durante todo el intervalo de reacción, siendo éste el que mayor selectividad a H₂ presenta. Para los catalizadores con mayores cantidades la selectividad a CH₄ disminuye con respecto a NiAl. Los catalizadores 5MgNiAl y 10MgNiAl logran disminuir la selectividad a CH₄; sin embargo, debido a la disminución de la selectividad a H₂ no representan mejora alguna en cuanto a la distribución de productos. La selectividad sufre variaciones con el tiempo, y puede deberse a la descomposición de los productos líquidos intermedios, de manera que se puede modificar la distribución de productos aún teniendo una conversión aproximadamente constante.

Tras analizar conversiones y selectividades de los catalizadores dopados con Mg, se puede realizar un estudio sobre el rendimiento a H₂ cuya variación con el tiempo viene representada en la Figura 10.

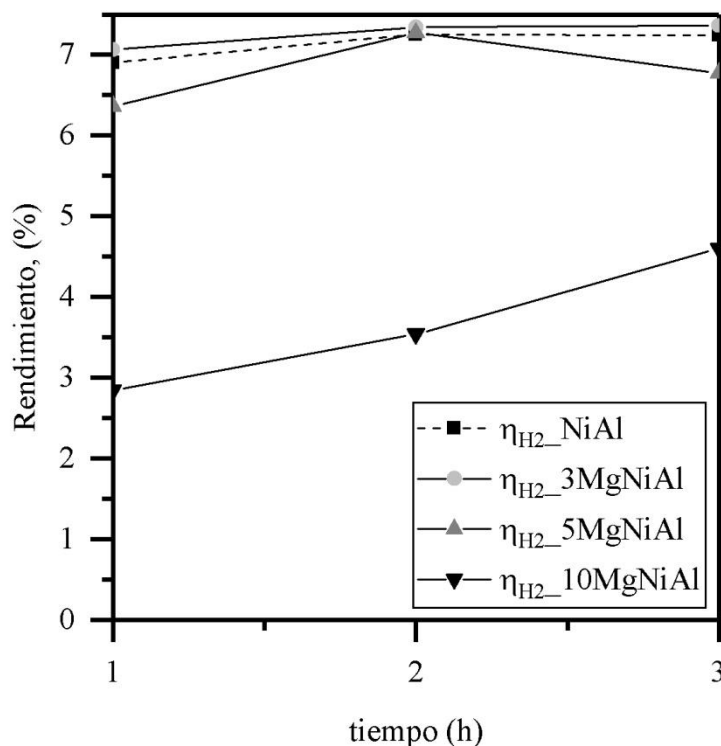


Figura 10. Evolución del rendimiento a H₂ con el tiempo de reacción.

Con respecto al rendimiento en la producción de H₂, el catalizador 3MgNiAl presenta el mayor rendimiento de entre todos los catalizadores estudiados, siendo un 1,6% mayor que el obtenido con el catalizador NiAl. Para mayores cargas del 3% en el contenido de magnesio, este rendimiento se ve disminuido con respecto a NiAl, concluyendo que el catalizador 3MgNiAl es el catalizador óptimo si se quiere maximizar la selectividad y rendimiento de H₂.

4.1.3. Composición de los gases de reacción

En el apartado anterior se han seguido los índices de reacción característicos de una reacción con productos en fase gas y líquida. Sin embargo, desde el punto de vista productivo, también es interesante que la corriente gas sea concentrada en hidrógeno, y contenga poco CO, con el objeto de poder alimentar esta corriente directamente a una pila de combustible PEM. En la reacción APR de glicerol, los compuestos gaseosos separados presentan la distribución mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de los compuestos más abundantes en el producto gas.

Catalizador	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
Im-NiAl	69,6	17,0	0,0	9,1
NiAl	50,8	18,1	1,3	28,1
3MgNiAl	51,7	18,7	0,7	27,4
5MgNiAl	54,8	16,7	0,7	26,7
10MgNiAl	57,1	18,5	0,5	23,1

El catalizador Im-NiAl es el que produce una corriente gas con mayor concentración de H₂, que llega hasta el 70% en volumen. El segundo compuesto más mayoritario en la fase gas es el metano, con el 17%. En cuanto al CO₂, que en un proceso APR ideal debería formarse con una relación 3/7 con respecto al hidrógeno, se genera con una relación mucho menor (9/70), y es indicativo de la baja actividad de este catalizador. Para el resto de catalizadores, que presentan unas actividades (medido como X_{GLi} y X_{Gas}) muy superiores, la corriente gas es menos concentrada en hidrógeno, y más concentrada en CO₂, mientras que la concentración del metano se mantiene aproximadamente constante.

El efecto de incorporar Mg a los catalizadores en la composición de la fase gas es notable. Así, la concentración de H₂ aumenta desde un 50,8% (NiAl) hasta el 57,1% (para el catalizador con 10% Mg). Por otra parte, los catalizadores con Mg presentan menores concentraciones de CO y, paralelamente, aumenta la relación H₂/CO₂ en la fase gas. Esto indica que, a medida que aumenta el contenido en Mg, se favorece la reacción WGS, y coincide con los resultados de la bibliografía (Guo y cols., 2012).

4.1.4. Composición de los líquidos de reacción

Los catalizadores preparados, tanto los promovidos con Mg como los que solamente contienen níquel, se caracterizan por su baja conversión total de carbono a gas (30% en el mejor de los casos). Esto indica que, más del 70% del glicerol convertido se obtiene como mezcla de hidrocarburos líquidos. El análisis de las fracciones líquidas es la forma más sencilla de determinar el mecanismo de reacción a través de la cual el glicerol se convierte en hidrógeno y otros compuestos. En la Figura 11 se muestra el esquema de reacción propuesto por el grupo de investigación TQSA, basado en otros trabajos propuestos en la literatura (Remón y cols., 2016), para el APR de glicerol con catalizadores bifuncionales que muestran tanto función metálica como función ácida.

El mecanismo por el que el glicerol se convierte en el proceso APR es aún un tema a debate. Varios autores sugieren la coexistencia de dos rutas principales, que comienzan a partir de (ruta A) la deshidrogenación del glicerol, y (ruta B) la deshidratación del glicerol.

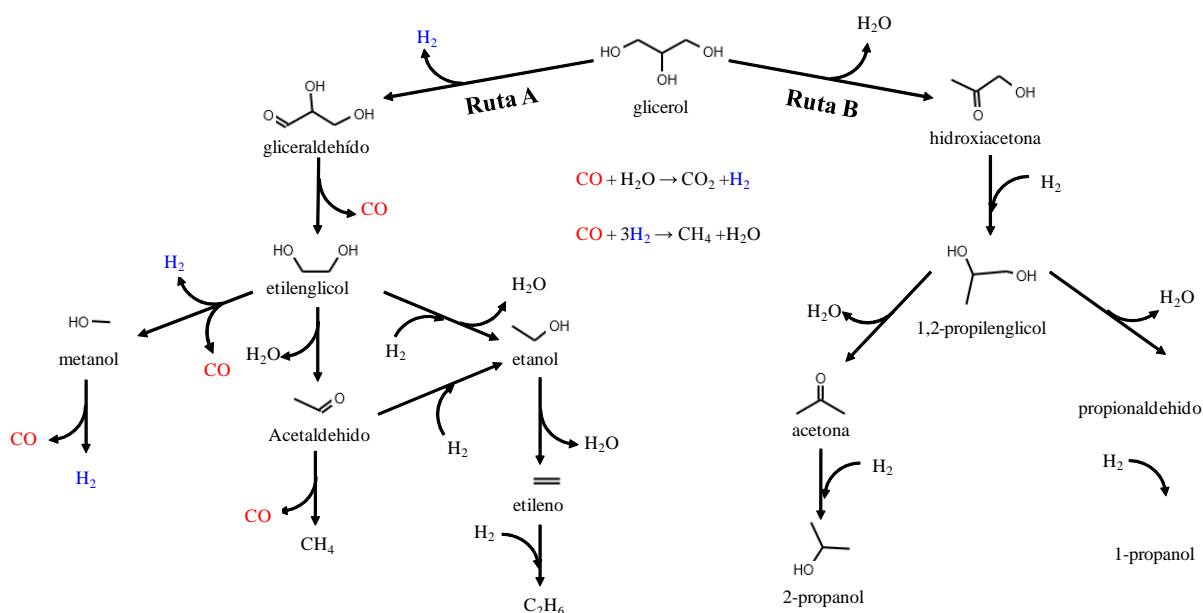


Figura 11. Esquema de la reacción APR de glicerol

De acuerdo al esquema de reacción, el glicerol se deshidrogena en un centro metálico, para dar un compuesto intermedio (gliceraldehído) que, rápidamente, se descarbonila a etilenglicol. Esta primera etapa de la ruta A ocurre principalmente en sitios metálicos. Sin embargo, la presencia de centros ácidos también juega un papel importante en la conversión del glicerol, ya que éste se puede deshidratar a hidroxiacetona (deshidratación de un OH primario). En catalizadores especialmente ácidos (sobre todo, con acidez Brønsted), se deshidrata principalmente el hidroxilo central, dando lugar a acroleína. Este no es el caso de los catalizadores empleados en este trabajo, que no tienen acidez Brønsted, ni se detecta la presencia de acroleína en la fase líquida. Los intermedios de reacción pueden sufrir posteriores deshidrogenaciones, hidrogenaciones, que dan lugar a una serie de productos líquidos y gaseosos.

Por otra parte, el CO generado en las descarbonilaciones, reacciona con el agua dando lugar a la reacción WGS, por el que se forma CO_2 (detectado en la fase gas) y más H_2 . Como el Ni es un metal con altas prestaciones para hidrogenación de CO, éste se convierte también a metano. Aunque en el esquema de reacción no aparece, también el CO_2 puede hidrogenarse a metano. Estas dos últimas reacciones son perjudiciales cuando el objetivo de la reacción es producir H_2 . La presencia de altas concentraciones de metano en la fase gas evidencia la ocurrencia de estas dos reacciones.

En la Figura 12 se presentan las concentraciones de los compuestos líquidos para los catalizadores empleados.

Con el catalizador Im-NiAl los productos líquidos mayoritarios obtenidos son la hidroxiacetona (acetol) y el 1,2-propilenglicol. Esto indica que ocurre la deshidratación del glicerol. Hay que recordar que este catalizador no contiene Mg, por lo que la superficie del catalizador es Ni metálico soportado en alúmina, que es un sólido con cierta acidez, que favorecería la deshidratación.

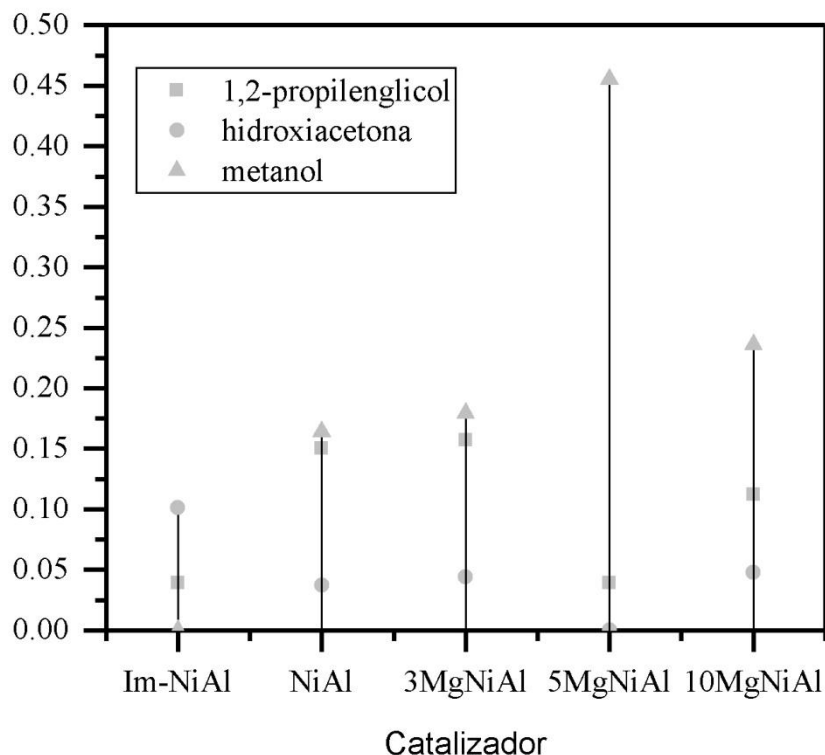


Figura 12. Productos líquidos mayoritarios para los catalizadores empleados.

El catalizador NiAl produce un líquido con presencia mayoritaria de metanol, aunque también se observa 1,2-propilenglicol, y en menor medida, hidroxiacetona. La mayor diferencia de este catalizador con respecto de Im-NiAl, es que el primero genera metanol, que es un producto cuya ruta de síntesis comienza con la deshidratación. Este catalizador, aunque también presenta cierta acidez, es menos ácido que el Im-NiAl, por lo que también genera productos vía ruta B.

Cuando se dopa con Mg, el mayor cambio observado es el aumento considerable en la concentración de metanol, especialmente para 5MgNiAl. La adición de Mg introduce centros básicos y reduce la acidez de estos sólidos, por lo que la ruta B es menos probable, y principalmente ocurre la ruta A.

Por otra parte, como se ve en la Tabla 1, la presencia de Mg reduce el contenido en CO en la corriente gas. Esto podría indicar que se está hidrogenando a metano, pero la relativa estabilidad en la concentración del metano, y el aumento en la concentración de hidrógeno, se explicaría por la reacción WGS.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las propiedades de los catalizadores preparados y empleados en este trabajo se han determinado mediante las técnicas explicadas en el apartado 3.2.

4.2.1. Fases presentes y estructura

En la Figura 13 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores frescos de níquel para ambos métodos de preparación en su forma calcinada y reducida.

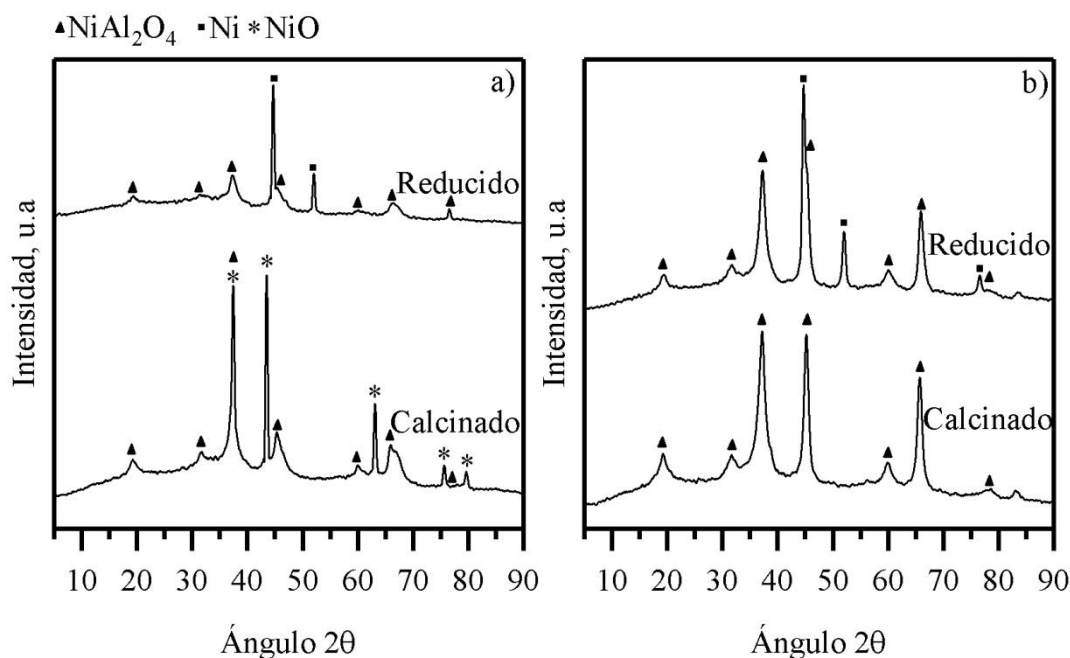


Figura 13. Efecto del método de preparación en las fases cristalinas de los catalizadores de níquel frescos (a) Im-NiAl y (b) NiAl.

En el catalizador calcinado Im-NiAl, existen picos de difracción correspondientes a la fase espinela NiAl_2O_4 (PDF 10-339), en los ángulos $2\theta = 19,1^\circ, 31,4^\circ, 37,0^\circ, 45,0^\circ, 59,7^\circ$ y $65,5^\circ$, a NiO (PDF 47-1039) que difracta a ángulos de $2\theta = 37,2^\circ, 43,3^\circ, 63,9^\circ$ y $75,4^\circ$, y a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 79-1558), con picos en los ángulos $2\theta = 32,0^\circ, 37,7^\circ, 45,8^\circ$ y $66,8^\circ$. Los picos de difracción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ están presentes a pesar de no ser indicados ya que es poco cristalina, además de difractar en ángulos próximos a la NiAl_2O_4 de manera que difracta con picos anchos y poco definidos. En cambio, en el catalizador calcinado NiAl solamente se encuentra la fase NiAl_2O_4 , indicando que prácticamente todo el catalizador preparado ha formado la espinela estequiométrica, pudiendo haber cierta cantidad de NiO amorfo, no detectado por DRX.

Tras la reducción de los catalizadores, se observa cómo desaparece la señal de NiO y aparece la señal de Ni^0 (PDF 4-850) indicando la correcta reducción del níquel. A su vez, existe una pequeña cantidad de alúmina formada por la reducción de la espinela de níquel.

Como se observa en la Tabla 2, el método de preparación influye notablemente en el tamaño de cristal del metal.

Tabla 2. Efecto del método de preparación en el tamaño de cristal del níquel metálico.

Catalizador (reducido)	Ángulo 2θ ($^\circ$)	β_{obs} ($^\circ$)	τ (nm)
Im-NiAl	51,99	0,217	44
NiAl	51,98	0,591	15

El tamaño de cristal del níquel metálico es 3 veces mayor en el catalizador Im-NiAl que en NiAl. Esto indica que tras reducción, el metal está más disperso cuando se prepara por coprecipitación. Esto será comprobado mediante la quimisorción de H_2 .

En la Figura 14 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores que contienen Mg y su catalizador original (NiAl) en sus formas calcinadas y reducidas.

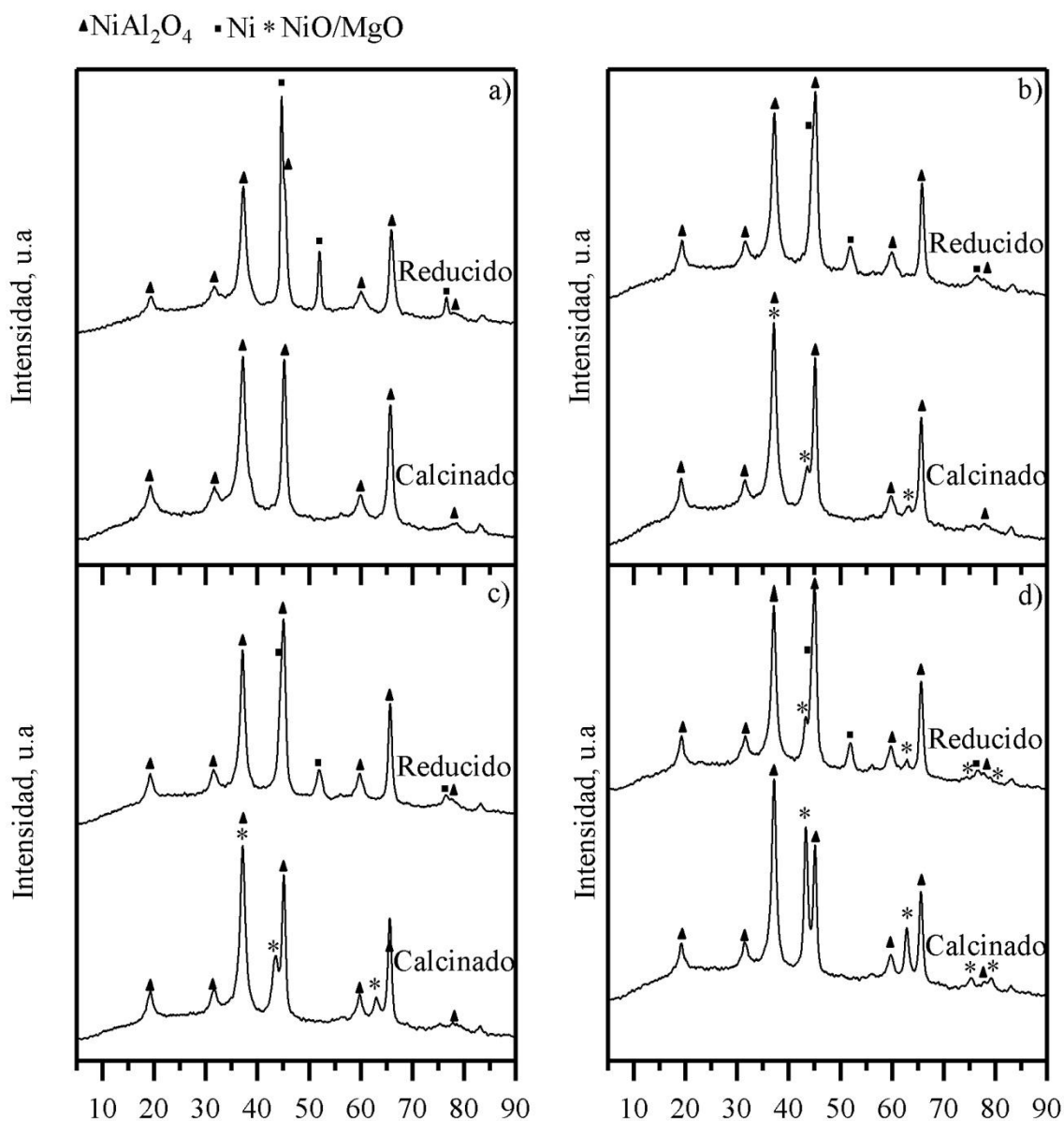


Figura 14. Efecto de la adición de Mg en las estructuras de los catalizadores frescos: (a) NiAl, (b) 3MgNiAl, (c) 5MgNiAl y (d) 10MgNiAl.

En primer lugar, hay que indicar que es difícil determinar los picos de difracción de MgO (PDF 45-946) ya que presentan una estructura similar y difracta en ángulos muy próximos al NiO (Zhan y cols., 2017). En los catalizadores 3MgNiAl, 5MgNiAl y 10MgNiAl se encuentran presentes las fases NiAl₂O₄ y NiO/MgO difícilmente distinguibles entre sí.

Tras la reducción a 700 °C, los difractogramas muestran cómo para los catalizadores 3MgNiAl, 5MgNiAl desaparece la fase NiO/MgO apareciendo picos correspondientes a níquel metálico, generado tras la reducción del catalizador. Sin embargo, en el catalizador 10MgNiAl, se han detectado las fases anteriores como en los otros catalizadores reducidos además de la conservación de los picos de difracción de NiO/MgO. La conservación de esta fase en el catalizador con mayor carga nominal de Mg indica la presencia de MgO en el catalizador ya que el NiO superficial de las muestras pre-reducidas no es detectado en las otras muestras.

4.2.2. Propiedades texturales

El efecto del método de preparación presenta ligeras diferencias en los catalizadores reducidos (previo a reacción) en las isotermas de adsorción de la Figura 15 y en la distribución del tamaño de poro de la Figura 16.

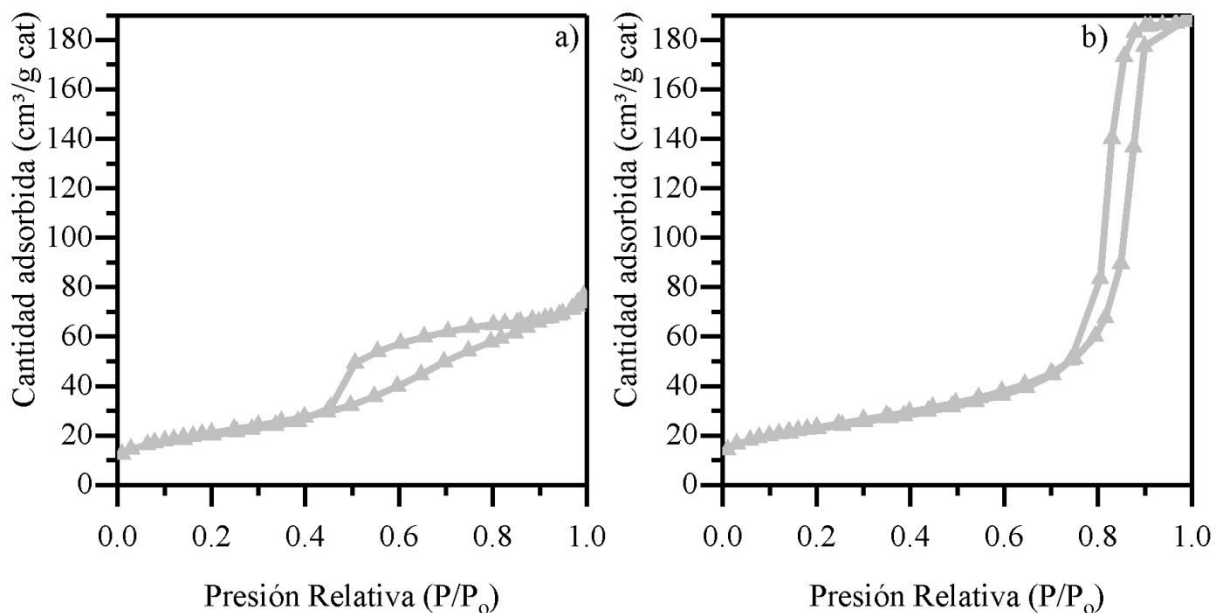


Figura 15. Estudio de las isotermas de adsorción para los catalizadores de níquel reducidos (previo a reacción), (a) Im-NiAl y (b) NiAl.

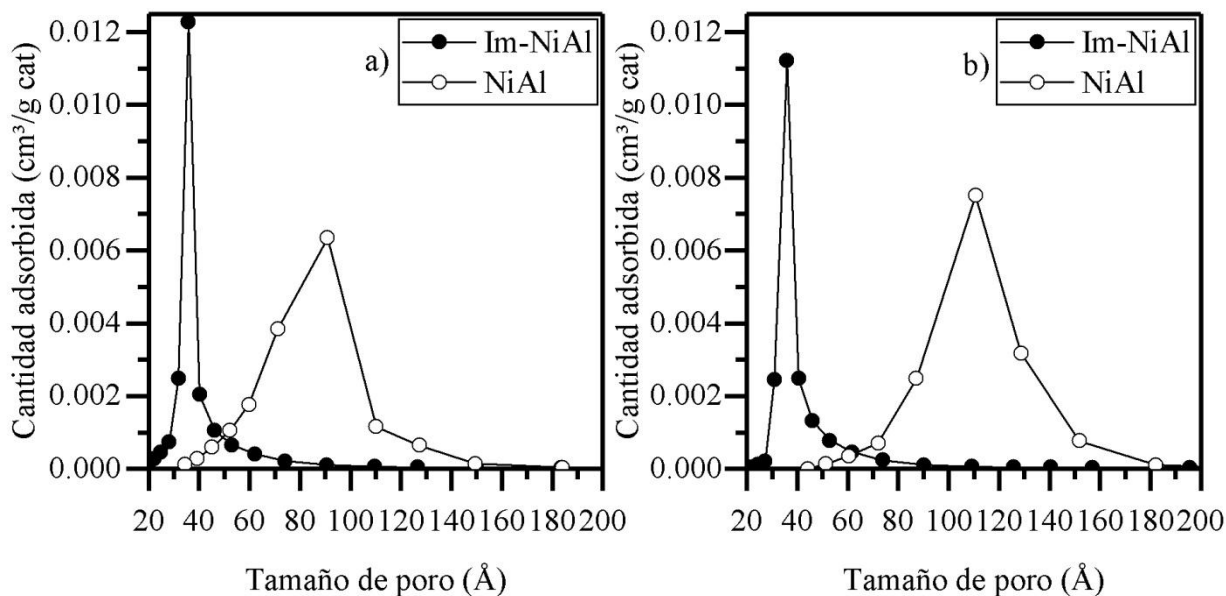


Figura 16. Distribución del tamaño de poro para los catalizadores de níquel calcinados (a) y reducidos (b).

Las isotermas de adsorción y la distribución del tamaño de poro de los catalizadores promovidos con Mg, se muestran en la Figura 17 y la Figura 18, respectivamente.

Tanto el catalizador de níquel sobre alúmina (Im-NiAl) como el de espinela de níquel (NiAl) presentan una isoterma de adsorción tipo IV con ciclo de histéresis H1 y H2 respectivamente. De esta forma, se determina que los catalizadores corresponden a sólidos mesoporosos.

El catalizador de níquel sobre alúmina (Im-NiAl) presenta un tamaño de poro cercano a los 36 Å que apenas varía tras el proceso de reducción. El catalizador de espinela de níquel (NiAl) posee un tamaño de poro de 90 Å y 110 Å para el catalizador calcinado y reducido, respectivamente.

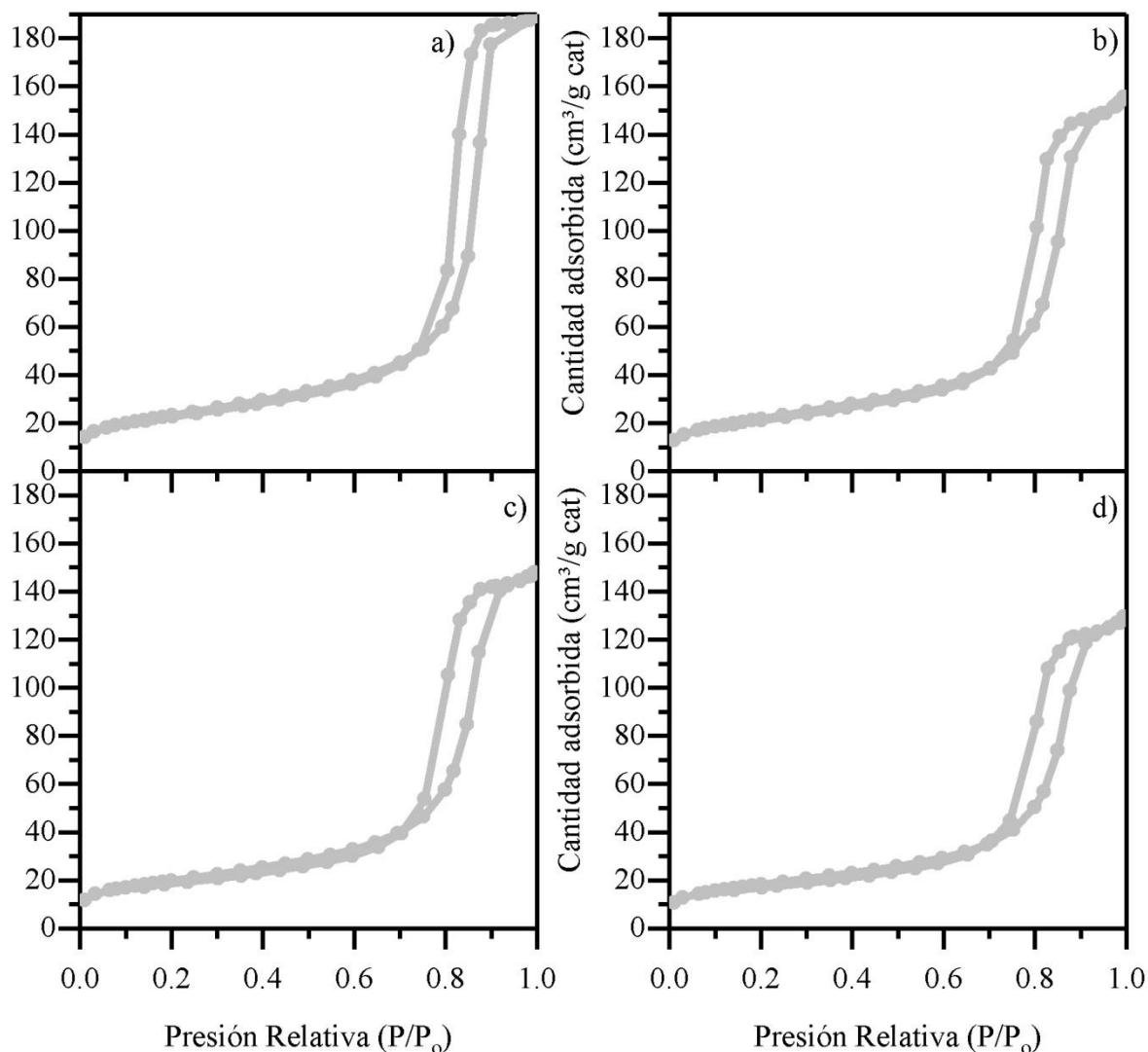


Figura 17. Isothermas de adsorción de los catalizadores dopados con Mg, (a) NiAl, (b) 3MgNiAl, (c) 5MgNiAl y (d) 10MgNiAl.

La adición de magnesio no modifica el tipo de isoterma característica de la espinela de níquel, presentando el mismo tipo de poro, es decir, está depositándose sobre la superficie del catalizador.

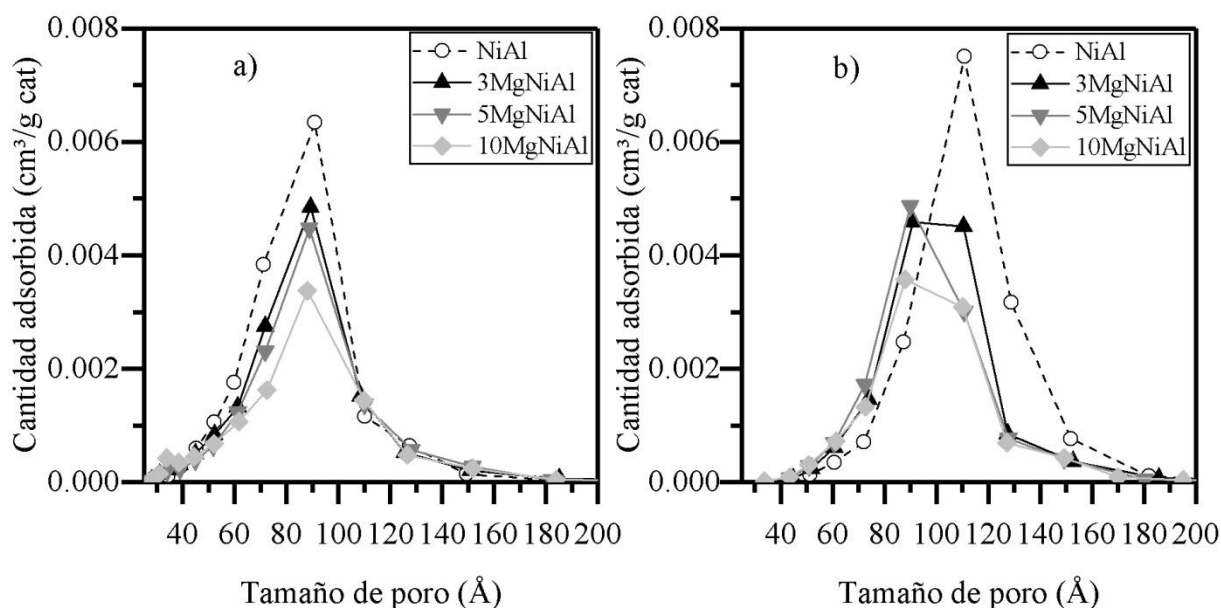


Figura 18. Variación en la distribución del tamaño de poro según el efecto del Mg en los catalizadores calcinados (a) y reducidos (b).

Al aumentar el contenido en Mg no se produce ningún cambio significativo en el tamaño de poro de los catalizadores calcinados. Asimismo, tras la reducción, los catalizadores promovidos con magnesio ofrecen una mayor resistencia a la variación del tamaño de poro con respecto a NiAl.

El método de preparación y la adición de magnesio modifican las propiedades texturales de los catalizadores, viéndose su efecto en la Tabla 3 para la superficie BET.

Tabla 3. Efecto de la reducción en la superficie BET de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	$S_{BET}(\text{calcinado})$ (m^2/g)	$S_{BET}(\text{reducido})$ (m^2/g)
Im-NiAl	70	76
NiAl	98	83
3MgNiAl	77	79
5MgNiAl	70	71
10MgNiAl	59	65

El catalizador NiAl posee una superficie BET 29% mayor que Im-NiAl. Sin embargo, como manifiestan Boukha y cols., (2016), tras la reducción la superficie específica del catalizador de espinela de níquel disminuye debido a la formación de níquel y alúmina. El catalizador NiAl ha disminuido el área BET un 15% tras la reducción mientras que en caso de Im-NiAl no se aprecia este efecto, ya que el contenido de NiAl_2O_4 es mucho menor.

El magnesio añadido a los catalizadores preserva el área superficial tras el tratamiento de reducción, a diferencia del catalizador original, que pierde el 15% del área superficial. Por tanto, se puede concluir que el magnesio ofrece una resistencia a la disminución del área superficial tras el proceso de reducción.

4.2.3. Reducibilidad del níquel

Se han realizado dos ensayos de TPR para la determinación de las especies presentes en la reacción, de manera que con la TPR-700 se obtiene la información de las especies reducidas mientras que con la TPR-950 se muestran las especies presentes en las condiciones iniciales de reacción. En las Figuras 19 y 20 aparece el consumo de H_2 presentado por los catalizadores de níquel y promovidos con Mg respectivamente.

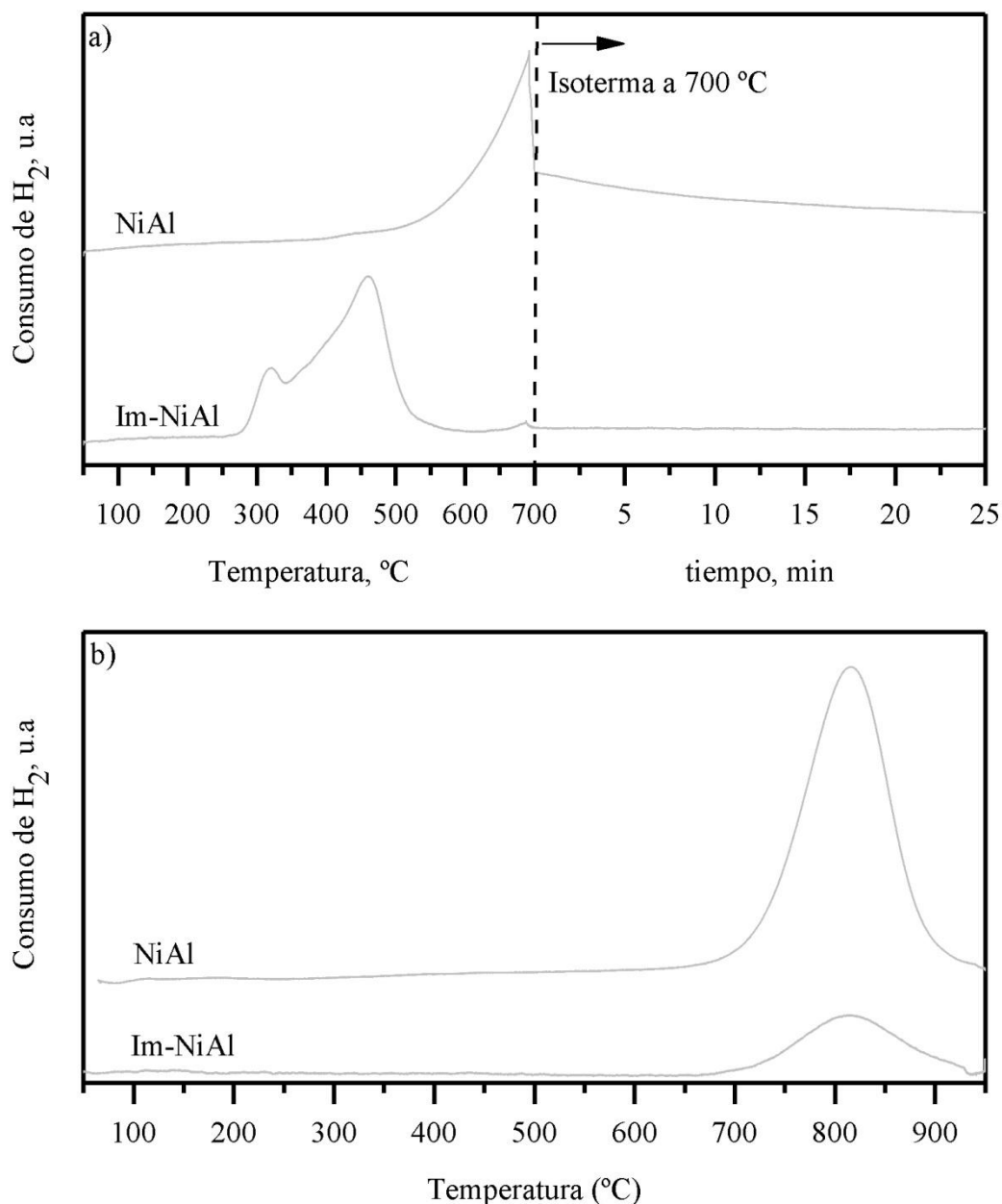


Figura 19. Perfil de consumo de H_2 para la TPR-700 (a) y TPR-950 (b) en los catalizadores de níquel.

En la figura 19(a) se observa que el catalizador Im-NiAl presenta un pico a una temperatura de 320 $^{\circ}C$ y otro a 460 $^{\circ}C$ que corresponden a la reducción del NiO libre en la superficie de la alúmina y al NiO que interactúa débilmente con la alúmina, respectivamente, de acuerdo a los autores Zhang y cols., (2005) y Rahbar Shamskar y cols., (2017). En cambio, el catalizador NiAl presenta un pequeño pico de consumo a 450 $^{\circ}C$ correspondiente al NiO en débil

interacción con la espinela de níquel. Ya a temperaturas más altas, ambos catalizadores presentan un consumo de hidrógeno alrededor de 680 °C, que corresponde a la reducción de especies Ni^{2+} en fuerte interacción con la espinela de níquel, observándose con mayor intensidad para el catalizador NiAl. Esto sugiere que el método de impregnación no favorece la interacción fuerte entre el níquel y el aluminio.

En la Figura 19(b) se muestran los TPR realizados a los catalizadores previamente reducidos a 700 °C. Se observa que el níquel superficial ha sido completamente reducido, dada la ausencia de consumo de hidrógeno por debajo de los 600 °C y la existencia de un pico con un máximo de consumo a 810 °C correspondiente a la reducción de la espinela aluminato de níquel másica, y coincide con los resultados de García-Sancho y cols., (2017).

Los resultados de consumo de hidrógeno obtenidos en los ensayos TPR y el grado de reducción del níquel se muestran en la Tabla 4 y Tabla 5 para los catalizadores de níquel y promovidos con Mg, respectivamente.

Tabla 4. Resultados de consumo de H_2 y grado de reducción del metal para los catalizadores de níquel.

Catalizador	TPR-700 ($\text{mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}$)	TPR-950 ($\text{mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}$)	Total ($\text{mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}$)	G_r (%)
Im-NiAl	1,8	0,6	2,4	75,0
NiAl	2,3	2,7	5,0	46,0

La obtención de níquel metálico resulta más sencilla en el catalizador Im-NiAl debido a la deposición del NiO en la superficie del soporte siendo más débil la interacción de este con el soporte. En cambio al prepararse por coprecipitación (NiAl), se obtiene la estructura NiAl_2O_4 que presenta mayor dificultad para su reducción.

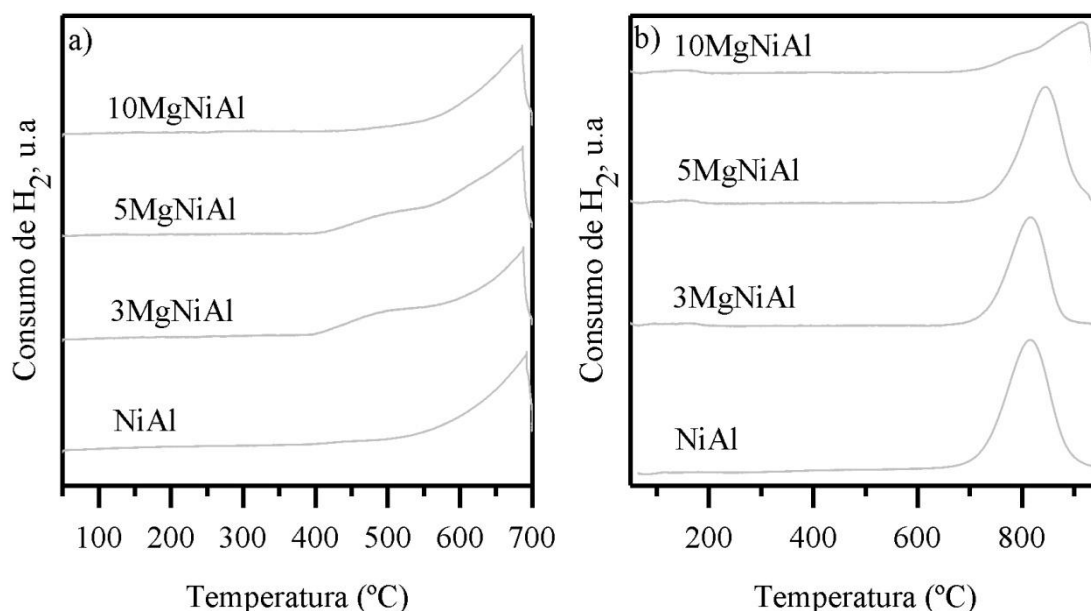


Figura 20. Perfil de consumo de H_2 para TPR-700 (a) y TPR-950 (b) de los catalizadores que contienen Mg.

En la Figura 20(a) se observa que los catalizadores 3MgNiAl, 5MgNiAl y 10MgNiAl presentan un pequeño pico de reducción a 515 °C, 526 °C y 535 °C respectivamente,

correspondiente al NiO que interactúa fuertemente con el soporte y una débil interacción con el MgO situado superficialmente, (Salam y cols., 2017) ya que el pico es desplazado ligeramente con el aumento del contenido en magnesio. Además, se observa la existencia del máximo alrededor de 680 °C, común para los catalizadores Im-NiAl y NiAl.

En la Figura 20(b) se aprecia que los catalizadores que contienen Mg, presentan el pico de reducción de la espinela existente en el catalizador Im-NiAl y NiAl, sin embargo, en este caso el máximo de consumo se desplaza a mayores temperaturas, 815 °C y 845 °C, para 3MgNiAl y 5MgNiAl respectivamente. En el caso el catalizador 10MgNiAl presenta un pico de reducción a temperatura más alta (> 860 °C) y un hombro a 812 °C correspondiente a la reducción de la espinela de níquel. Según Boukha y cols., (2016), el pico a temperaturas mayores de 860 °C se debe al consumo en la reducción de la espinela mixta (Ni,Mg)Al₂O₄.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el magnesio dificulta la reducción de las especies de níquel presentes, desplazando los picos hacia una mayor temperatura de reducción, coincidiendo con los resultados de Zhan y cols., (2017) siendo irreducible en el intervalo de temperatura de análisis (Messaoudi y cols., 2017).

Tabla 5. Consumo de H₂ y grado de reducción del metal para los catalizadores de níquel.

Catalizador	Consumo de H ₂	Consumo de H ₂	Consumo de H ₂	G _r (%)
	TPR-700 (mmol _{H2} /g)	TPR-950 (mmol _{H2} /g)	Total (mmol _{H2} /g)	
NiAl	2,3	2,7	5,0	46,0
3MgNiAl	3,1	1,8	4,9	63,3
5MgNiAl	2,7	2,1	4,8	56,3
10MgNiAl	2,6	1,8	4,4	59,1

De acuerdo los resultados obtenidos, la adición de Mg aumenta el G_r con respecto al catalizador NiAl debido a la reducción del NiO que interactúa con el soporte fuertemente y una débil interacción con el MgO. Además, el consumo total es aproximadamente constante disminuyendo levemente con el aumento del contenido de Mg, debido a una menor cantidad de níquel en los catalizadores indicando la completa reducción tras ambas TPR.

4.2.4. Basicidad

En la Figura 21(a) se muestra cómo evoluciona la cantidad de CO₂ desorbido con la temperatura para los catalizadores de níquel, mientras en la Figura 21(b) se muestra para los catalizadores que contienen Mg.

Una mayor desorción de CO₂ indica la existencia de un mayor número de centros básicos que están accesibles en la superficie del catalizador. De acuerdo al perfil de desorción, se deduce que existen tres tipos de centros básicos: débiles y medios principalmente, y una pequeña cantidad de centros fuertes. Los intervalos de temperatura corresponden a 100-200 °C, 200-350 °C y 350-600 °C para centros débiles, medios y fuertes, respectivamente, siendo este último intervalo extendido hasta 900 °C para los catalizadores empleados (Zhan y cols., 2017). Los catalizadores de níquel, presentan un pico incipiente de desorción de CO₂ a una temperatura mayor de 800 °C, que se correspondería a un pequeño número de centros básicos muy fuertes. Sin embargo, este número de centros activos es despreciable frente a los débiles y medios. El catalizador Im-NiAl presenta un pico de CO₂ a 108 °C junto a un hombro a 170 °C. El catalizador NiAl presenta picos a 99 °C y 172 °C y además un hombro a 302°C. Por

lo tanto, la obtención del níquel metálico a partir de un catalizador de espinela aumenta la basicidad del catalizador debido a la aparición de centros básicos medios.

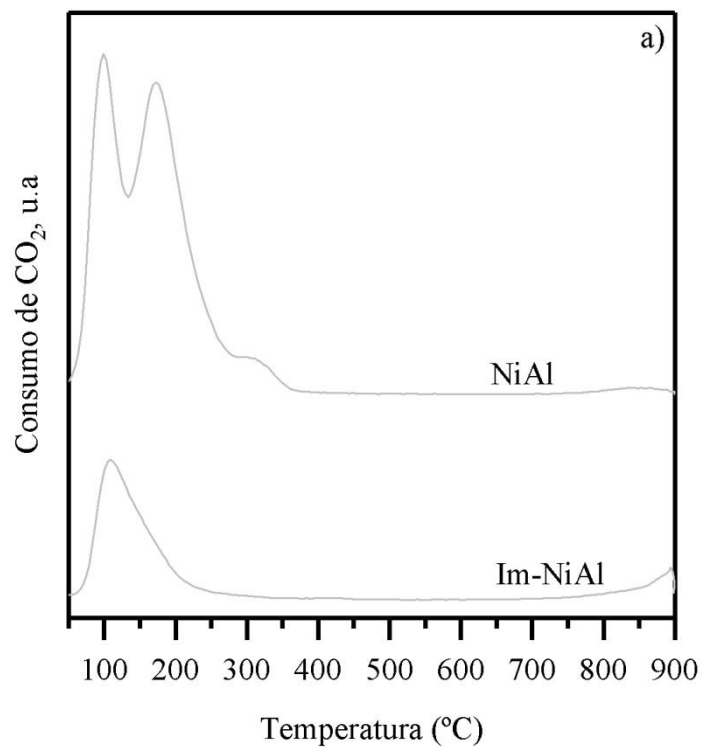


Figura 21 (a). Perfil de desorción de CO_2 de los catalizadores de níquel.

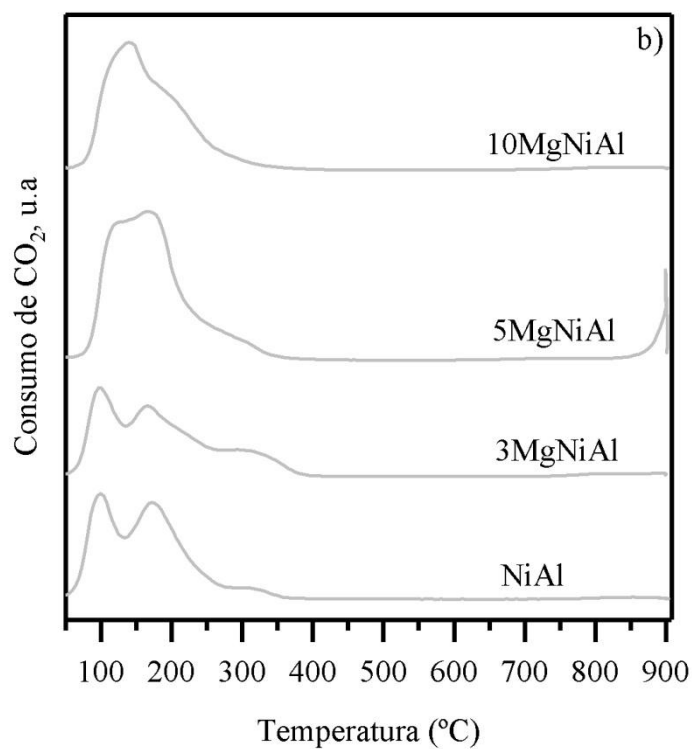


Figura 21 (b). Perfil de desorción de CO_2 en los catalizadores con Mg.

La adición de magnesio aumenta la basicidad total del catalizador (Tabla 6). Este aumento se observa sobre todo para contenidos en Mg igual o superior al 5%. Cuando el catalizador

contiene Mg disminuye la temperatura de desorción de CO₂ para los centros básicos medios siendo 302 °C, 295 °C, 260 °C y 258 °C para los catalizadores NiAl, 3MgNiAl, 5MgNiAl y 10MgNiAl, respectivamente. A su vez, aumenta la fuerza de los centros básicos más débiles siendo el óptimo de temperatura 99 °C, 98 °C, 128 °C y 141 °C para los catalizadores en orden creciente del contenido en Mg. Por otro lado, el catalizador 5MgNiAl presenta un pico de desorción a una temperatura mayor de 800 °C, desviándose con respecto al resto de catalizadores. La razón exacta no se ha podido determinar. A su vez, el catalizador con 5% de Mg presenta la mayor basicidad, por diferencia. Este resultado es bastante inesperado, ya que se sale de la tendencia general. Esto puede deberse a factores como la cantidad real de magnesio, que no se ha podido determinar.

La Tabla 6 muestra el CO₂ total desorbido por unidad de masa y por unidad de área específica para todos los catalizadores.

Tabla 6. Desorción de CO₂ para los catalizadores de níquel.

Catalizador	CO ₂ desorbido μmolCO ₂ /g	CO ₂ desorbido μmolCO ₂ /m ²
Im-NiAl	29,7	0,37
NiAl	93,5	1,12
3MgNiAl	89,3	1,07
5MgNiAl	162,7	2,05
10MgNiAl	103,0	1,58

La basicidad del catalizador NiAl es 3 veces mayor que el catalizador Im-NiAl referido tanto como por unidad de masa como por unidad de área. Esto se debe a un mejor acceso a los centros básicos y a la formación de una mayor cantidad de la estructura espinela mediante el método de coprecipitación.

4.2.5. Níquel metálico accesible.

La dispersión del níquel metálico se calcula mediante la cantidad de H₂ adsorbido en el catalizador a través de los pulsos de H₂ realizados. En los primeros pulsos, parte del H₂ introducido en el pulso se adsorbe en el níquel metálico superficial, hasta que se satura, para finalmente todo el H₂ aportado por el pulso atraviesa el catalizador sin adsorberse.

En la Tabla 7 se muestra el efecto que presenta el método de preparación y la adición de Mg en la dispersión metálica.

Tabla 7. Efecto del método de preparación y la adición de magnesio en la dispersión metálica.

Catalizador	Consumo de H ₂ (μmolH ₂ /g)
Im-NiAl	1,42
NiAl	18,21
3MgNiAl	15,64
5MgNiAl	12,87
10MgNiAl	7,76

El catalizador Im-NiAl presenta una muy baja dispersión del metal dado que tiene un pequeño consumo de H₂. Sin embargo el catalizador NiAl, una vez reducido a 700 °C, presenta 13 veces más níquel metálico accesible. Esta gran diferencia en el consumo de H₂ asociado a la dispersión del metal coincide con la diferencia de tamaños de cristal para el níquel metálico.

La adición de magnesio disminuye la dispersión de las partículas metálicas de níquel reduciendo la dispersión en un 14,1 %, 29,4 % y 57,4 % para los catalizadores 3MgNiAl, 5MgNiAl, 10MgNiAl, respectivamente, con respecto al catalizador NiAl. Esta disminución de la dispersión del níquel metálico puede deberse a la forma de preparación, ya que la impregnación de MgO cubre el Ni metálico.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES USADOS

4.3.1. Fases presentes y estructura

En la Figura 22 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores de níquel para ambos métodos de preparación antes y después de reacción.

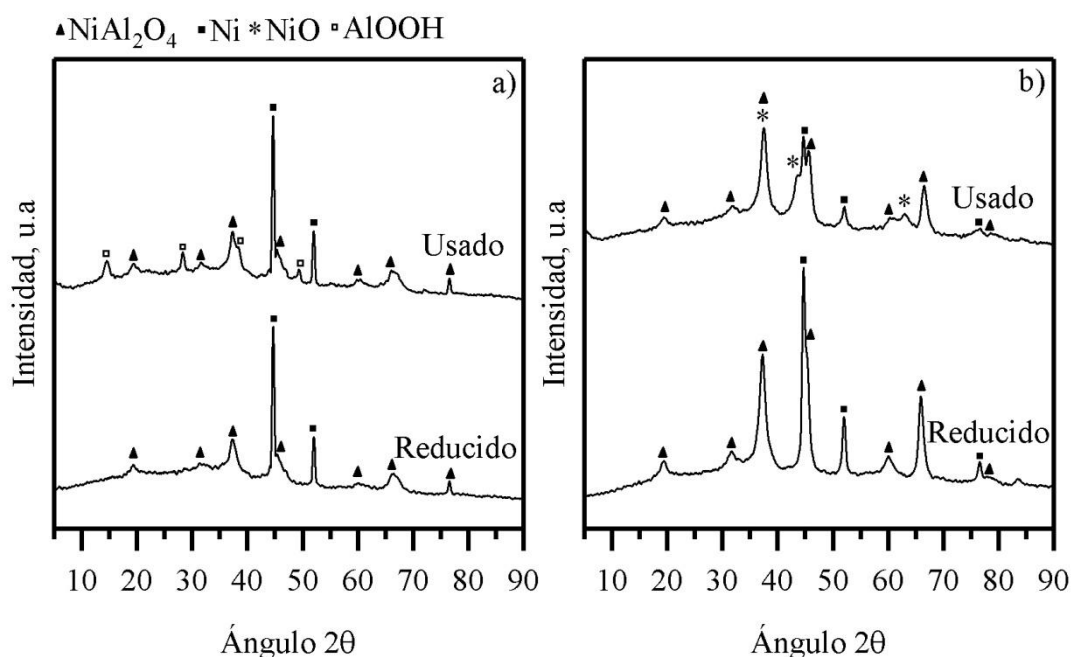


Figura 22. Difractogramas de los catalizadores de níquel antes y después de reacción, Im-NiAl (a) y NiAl (b).

Tras la reacción (Im-NiAlU), además de las fases presentes en el catalizador reducido aparece una nueva fase, correspondiente a la boehmita (AlOOH), como se deduce por los ángulos $2\theta = 14,5^\circ, 28,2^\circ, 38,4^\circ, 48,9^\circ$ y $49,3^\circ$ (PDF 21-1307). Este hecho demuestra que ocurre la hidratación de la alúmina.

Tras la reacción, existen las fases Ni metálico, NiO y NiAl_2O_4 indicando que parte del níquel sufre una re-oxidación en las condiciones de reacción, aunque otra fracción sigue en su forma reducida, por lo que la desactivación es aún incipiente en las tres primeras horas de reacción. Se debe tener en cuenta que debe existir Al_2O_3 debido a la reducción del catalizador aunque al ser poco cristalina y aparecer con picos cercanos a NiAl_2O_4 puede no detectarse.

En la Figura 23 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores promovidos con Mg antes y después de reacción.

En los difractogramas de los catalizadores usados promovidos con Mg, a excepción de 3MgNiAl, se ha detectado la existencia de Ni metálico, lo que indica que tras tres horas de reacción, aún hay una parte de níquel activo. Por otro lado, en los catalizadores usados no

aparece ningún pico de difracción correspondiente a la fase NiO/MgO indicando que en caso de haberse re-oxidado el níquel metálico en las condiciones hidrotermales, o bien el NiO es amorfo o bien hay muy poca cantidad. Probablemente, se ha re-oxidado la capa más externa del níquel, generando un núcleo metálico de níquel con una capa exterior de NiO, indetectable por DRX. Los catalizadores usados 3MgNiAl y 10MgNiAl presentan una fase adicional correspondiente al hidroxicarbonato de magnesio y aluminio (PDF 70-2151) con picos de difracción en los siguientes ángulos $2\theta = 11,6^\circ, 23,4^\circ, 34,8^\circ, 39,4^\circ$ y $46,8^\circ$, lo que indica la hidratación del MgO, probablemente formado por la carbonatación, ya que el CO_2 , producto de reacción, es adsorbido durante la reacción, generando ácido carbónico. La ausencia de esta fase en el catalizador 5MgNiAlU puede indicar que todo el MgO existente interactúa con el níquel o la NiAl_2O_4 evitando su formación.

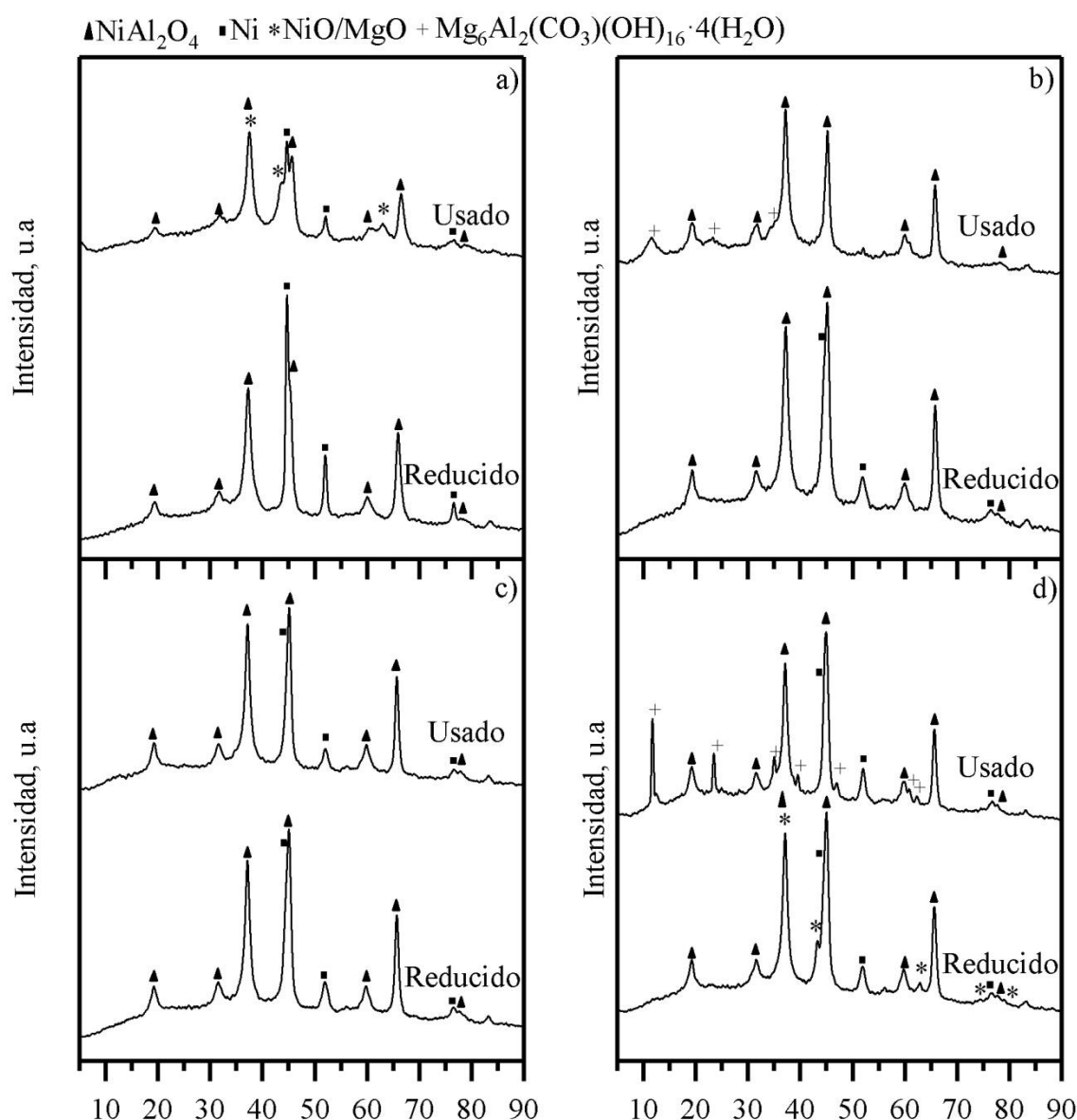


Figura 23. Difractogramas de los catalizadores promovidos con Mg antes y después de reacción, NiAl (a), 3MgNiAl (b), 5MgNiAl (c) y 10MgNiAl (d).

4.3.2. Propiedades texturales

El tipo de isoterma no se modifica para los catalizadores tras la reacción, por lo que no se muestran sus isotermas. Sin embargo, sí existen cambios en S_{BET} y en la distribución de tamaño de poro. El efecto producido en S_{BET} se muestra en la Figura 24 para los catalizadores de níquel y en la Figura 25 para los catalizadores con Mg.

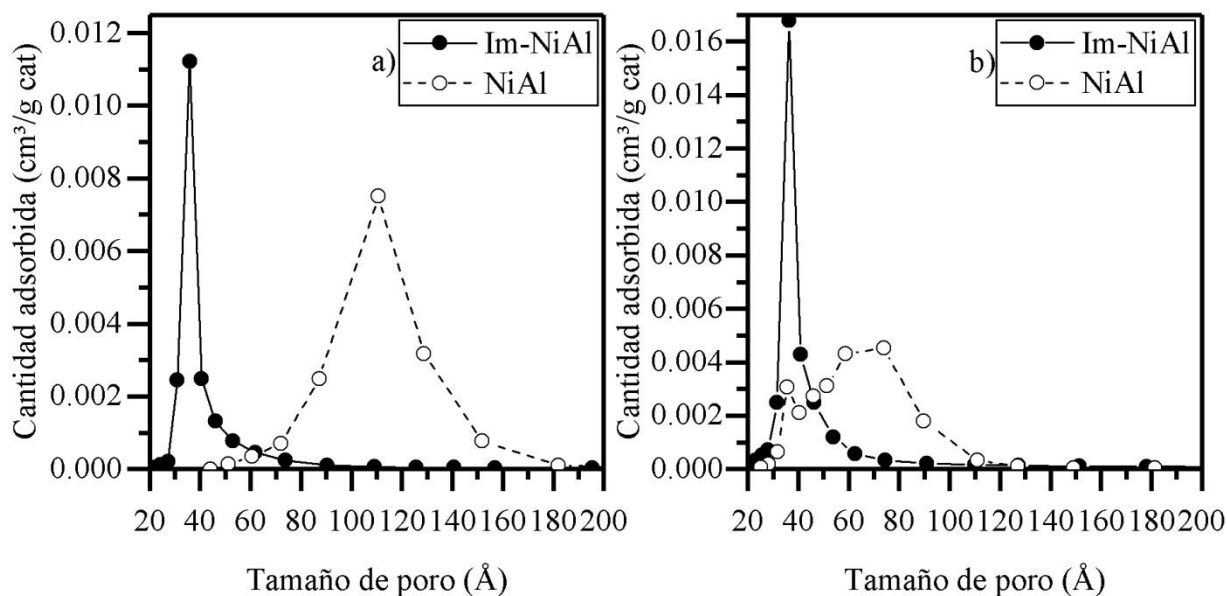


Figura 24. Distribución del tamaño de poro antes y después de la reacción APR para los catalizadores de níquel, reducidos (a) y usados (b).

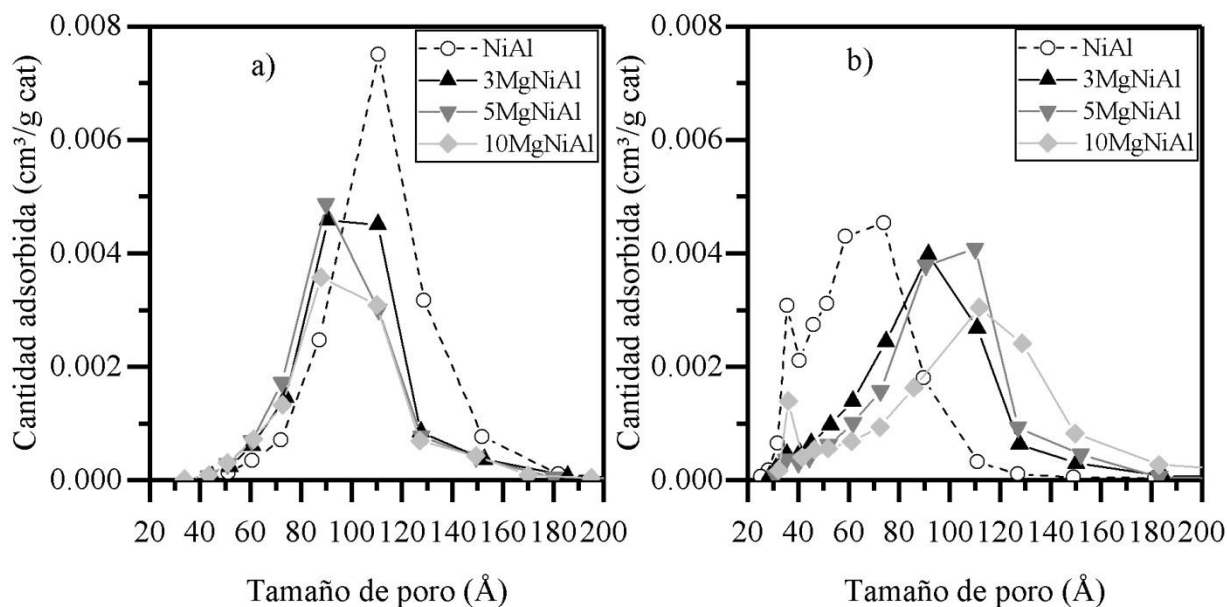


Figura 25. Distribución del tamaño de poro antes y después de la reacción APR para los catalizadores de níquel, reducidos (a) y usados (b).

Tras la reacción, el catalizador NiAl presenta una distribución bimodal con un tamaño de poro en 36 \AA que coincide con los catalizadores de níquel sobre alúmina (Im-NiAl), y que se debe

a la formación de boehmita en las condiciones de operación y otro de 70 Å, que está ligeramente desplazado hacia un menor tamaño de poro con respecto al catalizador reducido.

Tras la reacción, se observa un aumento considerable de la superficie BET, siendo 1,6 y 1,4 veces mayor para los catalizadores Im-NiAl y NiAl, respectivamente. Estos cambios en S_{BET} podrían deberse a la lixiviación del níquel, aunque no se ha podido cuantificar.

Los catalizadores promovidos con Mg usados en reacción, presentan también una distribución bimodal, como NiAlU, observándose más definida para los catalizadores NiAlU y 10MgNiAlU. El aumento del contenido en Mg aumenta ligeramente el tamaño de poro siendo 70 Å para NiAlU y 110 Å para 10MgNiAlU.

En la Tabla 8 se muestra la superficie de los catalizadores antes y después de la reacción del proceso APR.

Tabla 8. Efecto en la superficie específica tras la reacción para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	$SBET_{(reducido)} (m^2/g)$	$SBET_{(usado)} (m^2/g)$
Im-NiAl	76	122
NiAl	83	116
3MgNiAl	79	88
5MgNiAl	71	81
10MgNiAl	65	80

Los catalizadores con magnesio presentan un efecto del aumento de la superficie BET en menor medida, indicando una mayor estabilidad con respecto a las propiedades texturales frente al catalizador NiAl.

4.3.3. Reducibilidad del níquel

Los catalizadores usados también han sido evaluados mediante TPR para determinar las especies reducibles presentes tras la reacción y conocer si el níquel se ha re-oxidado en las condiciones de operación. En la Figura 26 se refleja el consumo de H_2 por gramo de catalizador para los catalizadores dopados con Mg.

Para todos los catalizadores usados, el perfil TPR muestra una serie de picos, tanto a bajas como a altas temperaturas. Los picos que ocurren a temperaturas bajas (menores de 600 °C) son debido a la reducción de especies de níquel que se ha oxidado durante la reacción. Este níquel oxidado es fácilmente reducible, ya que no presenta interacción alguna con alúmina ni MgO (se trata de la capa exterior del níquel metálico, que está libre de interacciones con el soporte). En la muestra 10MgNiAlU, sin embargo, este pico de baja temperatura se desplaza a temperaturas ligeramente superiores, indicativo de que el níquel re-oxidado está e interacción con MgO. Los catalizadores NiAlU, 3MgNiAlU, 5MgNiAlU, 10MgNiAlU presentan un pico de reducción a temperaturas superiores a 750 °C, y se debe a la reducción del níquel presente como $NiAl_2O_4$ (pico de reducción a las temperaturas 772 °C, 809 °C, 817 °C y 838 °C, respectivamente). En este caso, tras la reacción se observa que el máximo de temperatura en los picos de reducción ha sido desplazado hacia menores temperaturas con respecto a los catalizadores frescos de manera que tras la reacción las interacciones existentes entre la espinela y el Mg son menos fuertes. Por otro lado, (Jiménez-González y cols., 2013) en sus estudios con catalizadores de $NiAl_2O_4/Al_2O_3$, indican la existencia de un pico de reducción correspondiente al óxido de níquel no estequiométrico que contiene Ni^{3+} (Ni_2O_3) a una temperatura de reducción de 250 °C. El catalizador NiAlU presenta dos picos pequeños entre

(120- 240) °C que podrían deberse a esta especie. El catalizador 3MgNiAlU presenta un pico a 263 °C correspondiente a este óxido no estequiométrico y en el caso de 10MgNiAlU existe un pico a 359 °C correspondiente a NiO procedente de la re-oxidación del níquel metálico en las condiciones de operación sobre alúmina superficial formada en la reducción a 700 °C. El catalizador 3MgNiAlU, a su vez, presenta un pico ancho en el intervalo 320- 580 °C con un máximo a 420 °C que puede corresponder al NiO en débil interacción con la espinela. En el perfil TPR del catalizador 5MgNiAlU no se observa un pico de reducción significativo en el intervalo 200- 600 °C, lo que indica la permanencia de una cantidad considerable de níquel en estado metálico.

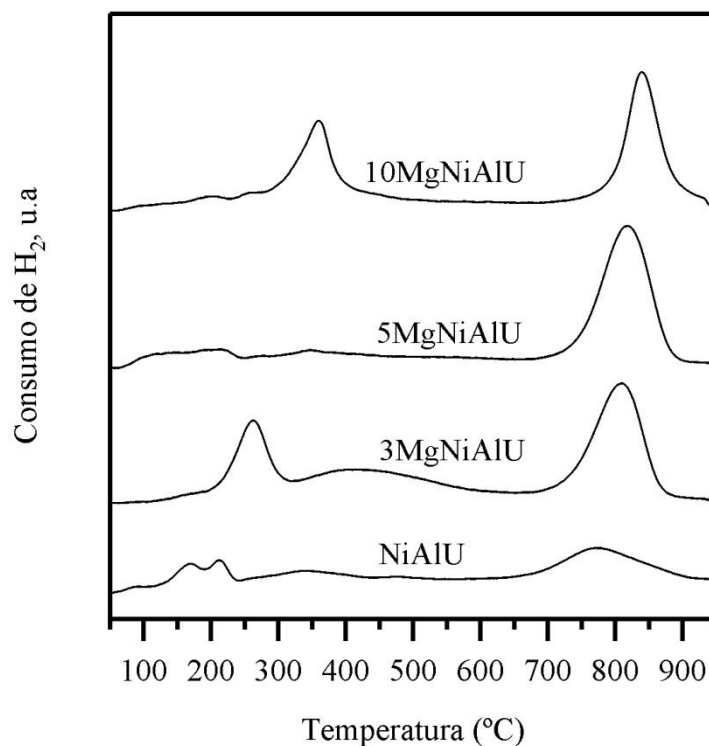


Figura 26. Perfil de consumo de H₂ en la TPR-950 °C de los catalizadores dopados con Mg.

En la Tabla 9 se muestran resultados obtenidos tras la realización del ensayo TPR a los catalizadores usados.

Tabla 9. Resultados de consumo de H₂ y determinación de la estabilidad de la espinela tras la reacción.

Catalizador	Consumo de H ₂ TPR-950 (mmol _{H2} /g)	Consumo de H ₂ (NiAl ₂ O ₄) (mmol _{H2} /g)	R _{NiAl₂O₄} (U/C)
NiAlU	1,30	0,79	0,30
3MgNiAlU	2,95	1,83	1,02
5MgNiAlU	2,57	2,20	1,07
10MgNiAlU	3,10	1,67	0,94

Los catalizadores promovidos con Mg permiten la conservación de la espinela de níquel tras el proceso APR ya que la relación entre el consumo del pico correspondiente a la espinela de níquel en el catalizador usado/calcinado (R_{NiAl₂O₄} (U/C)) es aproximadamente la unidad. Por otro lado, el consumo de H₂ restante en la TPR-950 de los catalizadores usados corresponde al

níquel que se ha re-oxidado en las condiciones de operación. El catalizador 5MgNiAlU presenta la mayor cantidad de níquel metálico tras la reacción APR, mostrando la mayor relación de consumos ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{total}$) durante TPR-950 de entre todos los catalizadores, lo que indica que es el catalizador con la menor cantidad de níquel re-oxidado.

El catalizador NiAlU presenta un menor consumo con respecto a los catalizadores dopados con Mg, lo que indica que la presencia de magnesio ayuda a la conservación de la fase espinela en los catalizadores. Por otro lado, los catalizadores con Mg, a excepción de 5MgNiAlU, presentan una mayor cantidad de níquel re-oxidado tras el proceso APR, de manera que el Mg no evita la re-oxidación del níquel.

4.4. DISCUSIÓN GENERAL

La coprecipitación es un método de preparación capaz de homogeneizar las fases presentes en mayor medida que la impregnación. Esto se aprecia comparando las propiedades texturales y el níquel metálico accesible de los catalizadores NiAl e Im-NiAl, ya que mediante la coprecipitación el área superficial y la dispersión metálica es mayor. Además, en comparación con el preparado por impregnación, en el catalizador preparado por coprecipitación, el níquel posee una mayor interacción con el soporte, como se observa en las especies reducibles a mayor temperatura en los ensayos TPR, lo que genera un níquel metálico más disperso. Por lo tanto, una forma de mejorar el método de incorporación de Mg sería introduciéndolo por coprecipitación.

La actividad catalítica (tanto la conversión de glicerol como conversión de carbón a gas) en el reformado en fase acuosa del glicerol obtenidos con el catalizador NiAl, es mucho mayor que la del Im-NiAl. Las conversiones de glicerol y a gas obtenidas con el catalizador NiAl son 5 y 7,5 veces superiores a los obtenidos con el catalizador Im-NiAl a un tiempo de reacción de 3 horas. Esto se debe a la mayor accesibilidad de los centros metálicos y una mayor área superficial en el catalizador NiAl, a pesar de lograr tener más níquel metálico en el catalizador Im-NiAl tras reducción.

A su vez, presentan diferentes rutas de reacción dentro del proceso APR. El catalizador Im-NiAl sigue la deshidratación del glicerol (ruta B indicada en la Figura 11) obteniéndose hidroxiacetona y etilenglicol, principalmente, en las muestras líquidas. En cambio, el catalizador NiAl, con una mayor basicidad, sigue ambas rutas de reacción, de acuerdo con la obtención de productos líquidos como la hidroxiacetona, etilenglicol (ruta B) y metanol (ruta A) observándose un aumento considerable en la selectividad a H_2 . Este aumento de la basicidad y la aparición de la ruta A en el mecanismo de reacción del catalizador NiAl se observa en un aumento considerable en la selectividad a H_2 . Este aumento de la conversión y selectividad a H_2 del catalizador NiAl contribuye al aumento del rendimiento en la producción de H_2 .

La adición de Mg modifica las propiedades del catalizador. A medida que se aumenta el contenido en Mg disminuye tanto su superficie específica como la dispersión del níquel metálico. También modifica la reducibilidad del catalizador, dificultando la obtención del níquel metálico, ya que aumenta la temperatura de reducción de las especies presentes. Existe un óptimo en el contenido en Mg que aumenta la basicidad del catalizador debido a factores como la cantidad de Mg y la accesibilidad a los centros básicos.

El Mg añadido al catalizador influye en la actividad catalítica del catalizador. Un aumento del contenido en Mg del catalizador disminuye la conversión del glicerol y la conversión a la fase

gas. Esto se debe a que el Mg impregnado se deposita sobre la superficie de la espinela disminuyendo su área específica y disminuye la dispersión del níquel en la superficie del catalizador impidiendo el acceso a parte de los centros activos. Por otro lado, la selectividad aumenta ligeramente para una pequeña carga de Mg, disminuyendo su selectividad para cargas mayores. Esto se debe a la relación entre la composición de H_2 en los productos gaseosos y la conversión del glicerol y a la fase gas. Con el aumento del contenido en Mg, la composición de H_2 en el gas aumenta y disminuye ligeramente la composición de CO indicando que se está favoreciendo la reacción WGS ya que con el contenido de Mg debido al aumento de los centros básicos débiles y medios. Este aumento en la concentración de H_2 en el producto gas se debe a la mejora de la basicidad de los centros débiles y básicos y no al aumento de la basicidad total ya que el catalizador 5MgNiAl, con la mayor basicidad, no produce la mayor composición de H_2 entre los catalizadores de Mg sintetizados. Sin embargo, debido a la disminución de la conversión, el flujo de H_2 obtenido es menor, disminuyendo la selectividad a H_2 .

El rendimiento en la producción de H_2 aumenta para el catalizador 3MgNiAl y disminuye a medida que se aumenta el contenido en Mg, indicando la existencia de un óptimo en el rendimiento para el catalizador 3MgNiAl debido a la combinación entre la selectividad a H_2 y la conversión. El catalizador 5MgNiAl presenta un rendimiento a H_2 cercano al catalizador NiAl siendo menor que 3MgNiAl. No obstante, tras reacción, el catalizador 5MgNiAl conserva el níquel en estado metálico, como se ha observado por la ausencia de picos de reducción a baja temperatura en la muestra 5MgNiAlIU. Esto puede deberse a que esta carga (5% nominal), sea idónea para evitar la oxidación del níquel en el proceso APR. A su vez, este catalizador, tras reacción no presenta indicios de hidroxicarbonato de magnesio y aluminio a pesar de tener una superficie específica similar a los catalizadores 3MgNiAlIU y 10MgNiAlIU.

El catalizador NiAl es el que presenta la mayor resistencia hidrotérmica ya que es el único que no sufre hidratación en las condiciones de reacción. En el catalizador Im-NiAl la alúmina se hidrata llegando a formar boehmita y los catalizadores que poseen Mg también se hidratan formando el hidroxicarbonato de magnesio y aluminio ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$). Sin embargo, el níquel metálico procedente de $NiAl_2O_4$ permanece inalterado en los catalizadores dopados indicando una mejora en la estabilidad de la espinela en el proceso APR a pesar de hidratarse el Mg.

5. CONCLUSIONES

Tras los resultados obtenidos y la discusión general realizada relacionando los resultados de la caracterización físico-química de los catalizadores sintetizados y la actividad en la reacción del proceso APR de glicerol, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La coprecipitación genera un catalizador con el níquel más disperso y con mayor superficie específica, lo que le confiere una mayor resistencia en las condiciones hidrotermales, en comparación con el catalizador preparado por impregnación.
- El catalizador de níquel preparado a partir de coprecipitación presenta una muy buena actividad catalítica en el proceso APR de glicerol, tanto en la conversión, selectividad y rendimiento en la producción a H_2 . Esta actividad es muy superior a la mostrada por Im-NiAl.
- La basicidad de los catalizadores modifica la ruta de reacción del proceso APR de glicerol.
- La adición de Mg por impregnación reduce la dispersión metálica del níquel y ofrece una resistencia de las propiedades texturales tras reacción.
- La adición de Mg disminuye la conversión del glicerol y a la fase gas y aumenta la concentración del H_2 modificando su selectividad.
- Existe un óptimo en el rendimiento en la producción de H_2 para el catalizador 3MgNiAl debido a la combinación de conversión y distribución de los productos gaseosos de reacción.
- La actividad catalítica podría mejorarse con la adición del magnesio en coprecipitación con el níquel.

La fuerte interacción entre el Ni y el Al en el precursor preparado por coprecipitación genera, tras reducción a 700 °C, un catalizador con elevada dispersión del Ni, muy activo en el reformado APR de glicerol. La incorporación de Mg ha aumentado la basicidad del catalizador, pero la forma de incorporarlo (impregnación del precursor NiAl) no ha generado una mejora sustancial. Probablemente, la incorporación de Mg por coprecipitación podría dar lugar a un catalizador mucho más eficiente.

6. NOMENCLATURA

6.1. ACRÓNIMOS

A _C :	Número de átomos de carbono
AFC:	Pila de combustible alcalina, <i>Alkaline Fuel Cell</i>
APR:	Reformado en fase acuosa, <i>Aqueous Phase Reforming</i>
ATR:	Reformado autotérmico, <i>Auto-Thermal Reforming</i>
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH:	Barrett-Joyner-Halenda
DG:	Diglicérido
DMFC:	Pila de combustible de metanol, <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DRX:	Difracción de rayos X
F _{Gli} :	Flujo molar de glicerol, mol/min
F _{H₂} :	Flujo molar de hidrógeno, mol/min
G _r :	Grado de reducción, %
H _{2(TPR-700)}	Consumo de hidrógeno en el TPR-700
H _{2(TPR-950)}	Consumo de hidrógeno en el TPR-950
HPLC:	Cromatografía líquida de alta resolución, <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
ICDD:	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IUPAC:	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K:	Factor de forma, adimensional
ṁ:	Flujo másico total, g/h
MCFC:	Pila de combustible de sal de carbonato fundida, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MG:	Monoglicérido
PAFC:	Pila de combustible de ácido fosfórico, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEM:	<i>Proton Exchange Membrane</i>

PEMFC:	Pila de combustible de intercambio protónico, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
POR:	Reformado con oxidación parcial, <i>Partial Oxidation Reforming</i>
R:	Relación teórica del reformado de glicerol
$R_{NiAl_2O_4 (U/C)}$:	Relación del consumo de H_2 para el pico de TPR de $NiAl_2O_4$ entre el catalizador usado y calcinado
s:	Velocidad espacial, h^{-1}
S_{BET} :	Superficie BET, m^2/g
S_{CH_4} :	Selectividad a metano, %
SCWR	Reformado con agua en estado supercrítico, <i>Supercritical Water Reforming</i>
S_{H_2} :	Selectividad a hidrógeno, %
SOFC:	Pila de combustible de óxido sólido, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SR:	Reformado con vapor, <i>Steam Reforming</i>
TCD:	Detector de conductividad térmica, <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TG:	Triglicérido
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>
TQSA:	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental
u.a.:	Unidades arbitrarias
w:	Masa de catalizador, g
WGS:	<i>Water-Gas Shift</i>
X_{Gas} :	Conversión a la fase gas, %
X_{Gli} :	Conversión del glicerol, %
XRF:	Fluorescencia de Rayos X, <i>X-Ray Fluorescence</i>

6.2. SÍMBOLOS GRIEGOS

β :	Ensanchamiento neto del pico de difracción, radianes
η :	Rendimiento, %

- θ : Angulo de difracción, °
- λ : Longitud de onda de la radiación X, nm
- τ : Tamaño del cristal, Å

7. BIBLIOGRAFÍA

Ball, M., Weeda, M., 2015. The hydrogen economy - Vision or reality? *Int. J. Hydrogen. Energ.* 40, 7903-7919

Bhatia, S. K., Kim, S.-H., Yoon, J.-J., Yang, Y.-H., 2017. Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems. *Energ. Convers. Manage.* 148, 1142-1156

Boukha, Z., Jiménez-González, C., Gil-Calvo, M., de Rivas, B., González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R., 2016. MgO/NiAl₂O₄ as a new formulation of reforming catalysts: Tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane. *Appl. Catal. B. Environ.* 199, 372-383

Chheda, J. N., Huber, G. W., Dumesic, J. A., 2007. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew. Chem. Int.* 46, 7164-7183

Cormos, A.-M., Cormos, C.-C., 2017. Techno-economic and environmental performances of glycerol reforming for hydrogen and power production with low carbon dioxide emissions. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 42, 7798-7810

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. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 41, 11003-11032

Das, V., Padmanaban, S., Venkitesamy, K., Selvamuthukumar, R., Blaabjerg, F., Siano, P., 2017. Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 73, 10-18

El Doukkali, M., Iriondo, A., Miletic, N., Cambra, J. F., Arias, P. L., 2017. Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing γ -Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 42, 23617-23630

García-Sancho, C., Guil-López, R., Pascual, L., Maireles-Torres, P., Navarro, R. M., Fierro, J. L. G., 2017. Optimization of nickel loading of mixed oxide catalyst ex-hydrotalcite for H₂ production by methane decomposition. *Appl. Catal. A. Gen.* 548, 71-82

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

Höök, M., Tang, X., 2013. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. *Energ. Policy.* 52, 797-809

Jiménez-González, C., Boukha, Z., De Rivas, B., Delgado, J. J., Cauqui, M. Á., González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R., 2013. Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures. *Appl. Catal. A. Gen.* 466, 9-20

- Larimi, A. S., Kazemeini, M., Khorasheh, F., 2016. Highly selective doped Pt-MgO nano-sheets for renewable hydrogen production from APR of glycerol. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 41, 17390-17398
- Lin, Y.-C., 2013. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 38, 2678-2700
- Messaoudi, H., Thomas, S., Djaidja, A., Slyemi, S., Chebout, R., Barama, S., Barama, A., Benaliouche, F., 2017. Hydrogen production over partial oxidation of methane using NiMgAl spinel catalysts: A kinetic approach. *C. R. Chim.* 20, 738-746
- Naylor, R. L., Higgins, M. M., 2018. The rise in global biodiesel production: Implications for food security. *Global Food. Secur.* 16, 75-84
- 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. *Adv. Powder. Technol.* 28, 131-138
- Rahbar Shamskar, F., Meshkani, F., Rezaei, M., 2017. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis and catalytic performance of mesoporous nanocrystalline NiO-Al₂O₃ powders. *Ultrason. Sonochem.* 34, 436-447
- Ramachandran, R., Menon, R. K., 1998. An overview of industrial uses of hydrogen. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 23, 593-598
- 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. *Energ. Convers. Manage.* 110, 90-112
- Salam, M. A., Abdullah, B., Islam, M. A., 2017. Temperature programmed analysis of hydrogenation and dehydrogenation of magnesium (Mg), nickel (Ni) and aluminum (Al) containing mixed oxides. *Chem. Eng. Res. Des.* 118, 103-111
- Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., Da Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., Ferracin, R. J., 2016. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 58, 259-266
- Sharma, S., Ghoshal, S. K., 2015. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43, 1151-1158
- Sinigaglia, T., Lewiski, F., Santos Martins, M. E., Mairesse Siluk, J. C., 2017. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 42, 24597-24611
- Stekrova, M., Rinta-Paavola, A., Karinen, R., 2018. Hydrogen production via aqueous-phase reforming of methanol over nickel modified Ce, Zr and La oxide supports. *Catal. Today.* 304, 143-152
- Wulf, C., Zapp, P., 2018. Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 43, 11884-11895

Zhan, Y., Han, J., Bao, Z., Cao, B., Li, Y., Street, J., Yu, F., 2017. Biogas reforming of carbon dioxide to syngas production over Ni-Mg-Al catalysts. *Mol. Cat.* 436, 248-258

Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q., Li, W., 2005. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition. *Appl. Catal. A. Gen.* 290, 87-96