
Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Ingeniaritza Kimikoko Gradua / Grado en Ingeniería Química

Efecto promotor del Nb en la reacción HDO de glicerol con catalizadores de Ni-alúmina

Egilea/Autor:
Álvaro Martínez Santos

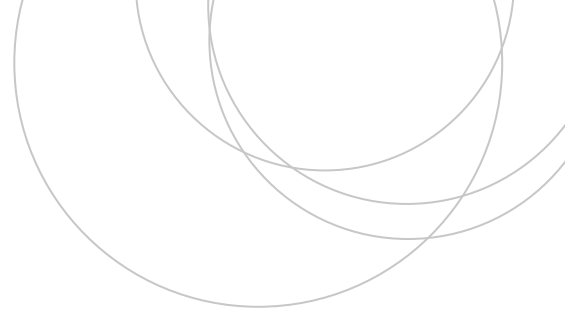
Zuzendariak/Directores:
Jose Luis Ayastuy Arizti
Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz

© 2021, Álvaro Martínez Santos

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. GLICEROL COMO MATERIA PRIMA.....	2
1.2. VALORIZACIÓN DEL GLICEROL	3
1.3. REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR)	6
1.4. HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO, <i>Hydrodeoxygenation</i>)	7
1.5. SELECCIÓN DE CATALIZADORES	8
2. OBJETIVOS	10
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11
3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	11
3.2. REDUCCION DE LOS CATALIZADORES	12
3.3. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS	13
3.3.1. Composición química.....	13
3.3.2. Estructura cristalina.....	14
3.3.3. Propiedades texturales.....	15
3.3.4. Reducibilidad	15
3.3.5. Acidez superficial.....	16
3.3.6. Superficie metálica	17
3.4. ACTIVIDAD EN LA REACCIÓN HDO DE GLICEROL	17
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	20
4.1.1. Composición química.....	20
4.1.2. Estructura cristalina.....	20
4.1.3. Propiedades texturales.....	23

4.1.4. Reducibilidad	27
4.1.5. Acidez superficial.....	29
4.1.6. Superficie metálica.....	32
4.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	33
5. CONCLUSIONES	36
6. NOMENCLATURA	38
7. BIBLIOGRAFÍA	39



1. INTRODUCCIÓN

Debido a la agravante necesidad de encontrar alternativas a los combustibles fósiles, en los últimos años ha habido un drástico aumento en la producción y uso de biomasa. Concretamente, el biodiésel se ha postulado como una de las alternativas más prometedoras para sustituir a los derivados del petróleo debido a su bajo impacto ambiental, biodegradabilidad y emisiones de CO₂ cercanas a cero. A pesar de sus atractivas características, su problema mayoritario radica en que uno de los principales subproductos generados en la producción de biodiésel es el glicerol, cuyo mercado no es lo suficientemente amplio como para abarcar el creciente aumento en la producción de biodiésel (Cormos y Cormos, 2017). Por ello, la valorización del glicerol se considera uno de los principales retos para poder realizar una completa transición desde materias primas fósiles a materias primas renovables.

La idea de un sistema energético no basado en los recursos fósiles no es solo un futuro atractivo para nuestro medio ambiente, sino una necesidad cada vez más cercana para la sociedad debido al impacto que el consumo de estos genera en nuestro medio ambiente, además del hecho de que los recursos fósiles se consumen a mayor velocidad de la que se generan. A pesar de que el agotamiento de los recursos fósiles no sea inminente, sí lo es el efecto en el calentamiento global que acarrea el continuo uso de combustibles fósiles, los cuales son responsables de una gran parte de los gases de efecto invernadero que se emiten a la atmósfera. Además, el previsible aumento de la población y mayor acceso de la energía a zonas en desarrollo provocará un notable aumento en la demanda global de energía en los próximos años que no hará sino agravar los problemas que acarrea las fuentes de combustibles no renovables y, en consecuencia, sus emisiones y su impacto en el medio ambiente. Es por ello que durante los últimos años se está tomando acción en llevar a cabo dicha transición y por ello, la producción de biodiésel ha aumentado un 28% entre los años 2005 y 2015 (Naylor y Higgins, 2018). Además, en los últimos años dicho crecimiento se ha mantenido constante tal que la producción de glicerol crudo fue de $30 \times 10^6 \text{ m}^3$ en 2016 y se espera que crezca hasta $41 \times 10^6 \text{ m}^3$ en 2022. Dada la proporción volumétrica aproximada de 10:1 de biodiésel: glicerol que se da en su producción, se estima que $3 \times 10^6 \text{ m}^3$ fueron producidos en 2016 (Monteiro, 2018).

Tal y como se ha mencionado, el mercado del glicerol no puede absorber esta creciente oferta en este producto de los últimos años. A pesar de tener múltiples aplicaciones, el coste de tratamiento para transformar el glicerol crudo proveniente de la producción de biodiésel, y convertirlo en un glicerol utilizable es demasiado alto; por ello ha habido un descenso continuado en el precio del glicerol desde 2004, tal y como se puede observar en la Figura 1 (Gholami, 2014), y que no ha hecho sino descender desde 2011 en adelante por las mismas razones explicadas anteriormente.

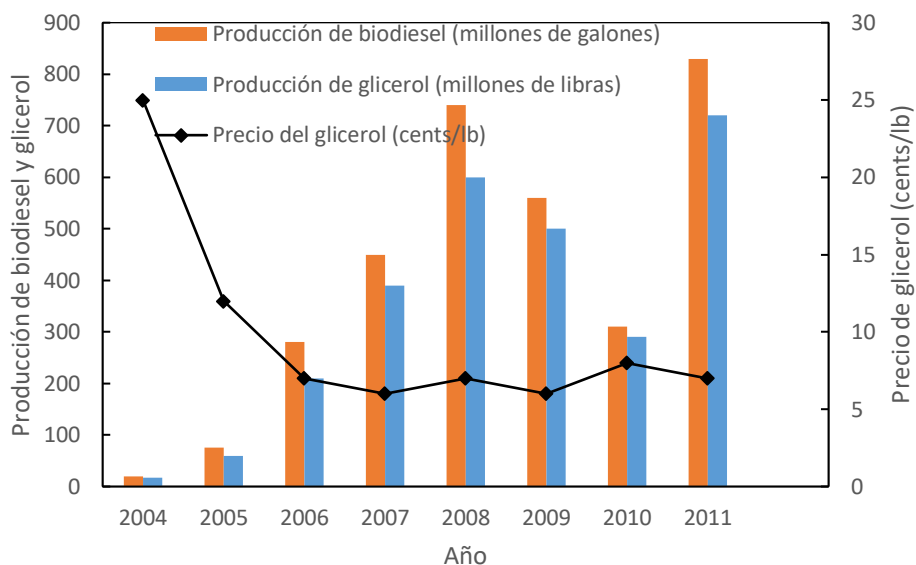


Figura 1. Evolución de la producción de glicerol y biodiésel con el tiempo y su relación con el precio del glicerol.

El descenso continuado en el precio del glicerol supone un serio problema para la viabilidad económica de la industria del biodiésel, ya que el creciente desfase entre su oferta y su demanda ha hecho que las biorefinerías de biodiésel acumulen glicerol e, incluso, necesiten pagar para que sea gestionado o incinerado. Esta dinámica conduce a que el glicerol se deje de considerarse como subproducto y acabe siendo considerado como residuo. Este escenario repercutiría en un aumento en el precio del biodiésel y sería una barrera significativa para su viabilidad. Es por ello que se buscan vías alternativas de valorización de glicerol que consigan aportar un valor añadido a este subproducto y se haga posible la viabilidad del biodiésel a partir del aprovechamiento del glicerol.

1.1 GLICEROL COMO MATERIA PRIMA

A pesar de su decreciente valor económico por los motivos expresados en el epígrafe anterior, el glicerol tiene un alto potencial. Su principal vía de producción es como subproducto de la producción de biodiésel, aunque este producto tiene que purificarse, ya que tiene una pureza media del 80%. En el proceso de fabricación de biodiésel se emplean aceites y grasas (grasa animal, aceite vegetal, aceite de desecho, aceite de microalgas...) como materia prima. La reacción química consiste en la transesterificación de los triglicéridos mediante un alcohol de tamaño pequeño (Figura 2):

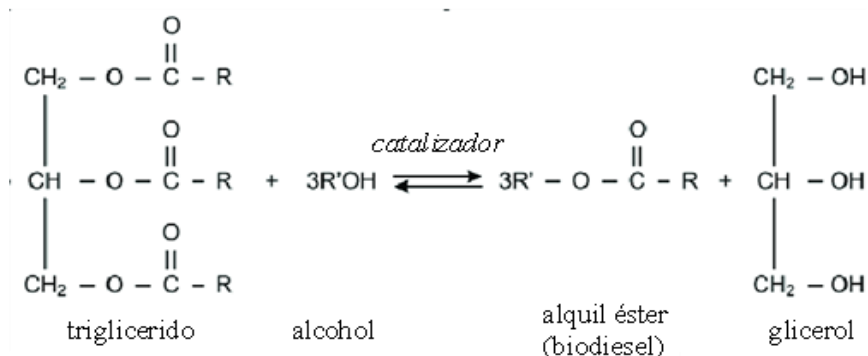


Figura 2. Reacción de transesterificación de triglicérido mediante un alcohol para la producción de biodiesel.

Existen otras vías minoritarias de producción de glicerol, tales y como la saponificación y la hidrólisis de grasas animales y vegetales. Un resumen de las fuentes de producción de glicerol y su relación con el mercado se representan en la Figura 3:

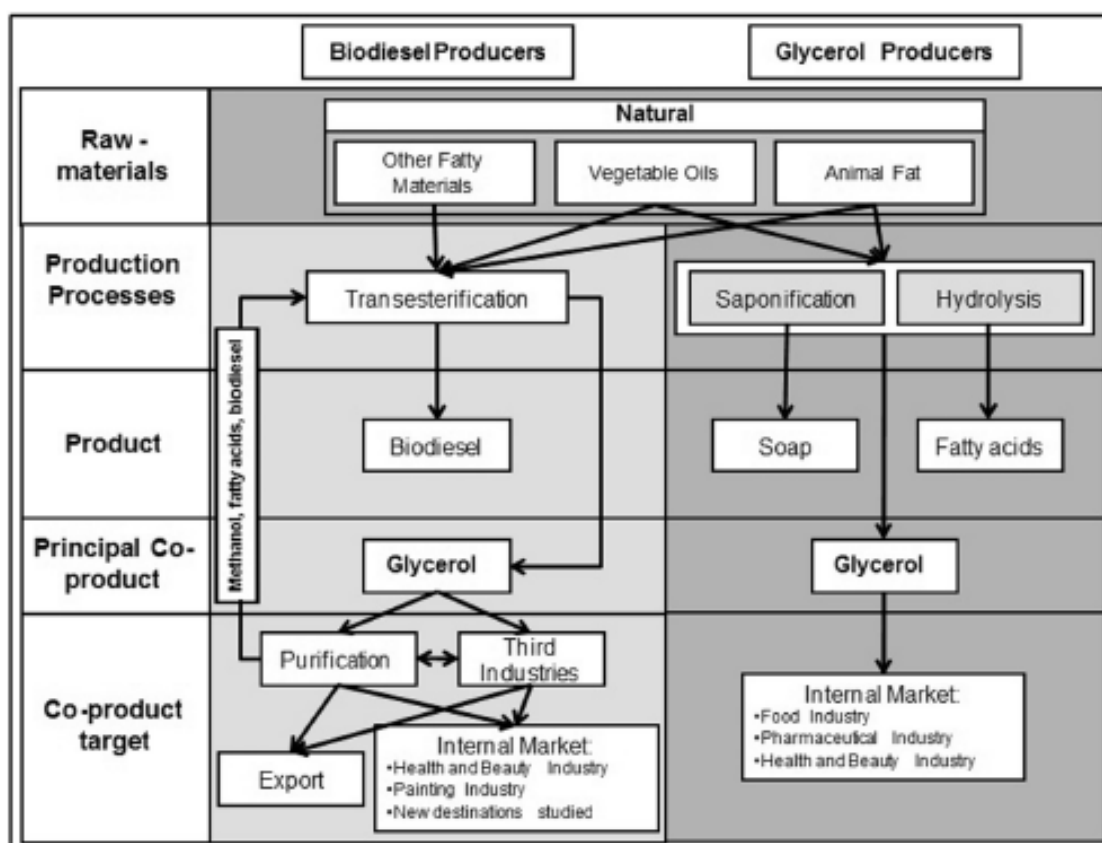


Figura 3. Vías de producción del glicerol y su relación con el mercado (Pinheiro, 2011).

1.2 VALORIZACIÓN DEL GLICEROL

Dadas sus propiedades físico-químicas, el glicerol tiene un amplio rango de posibles aplicaciones, de las cuales destacan, tal y como se puede ver en la figura, el uso farmacéutico o drogas, cuidado personal, fabricación de poliésteres y el uso en la industria alimenticia. En la Figura 4 se detallan los usos principales y su peso correspondiente:

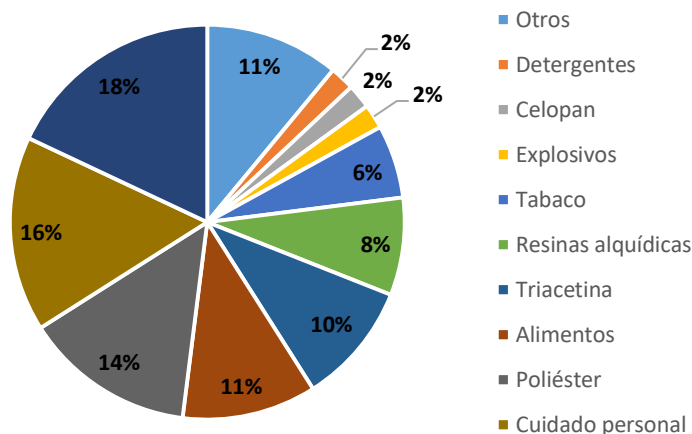


Figura 4. Principales usos del glicerol (Cornejo, 2017).

Desde el aumento en la producción de biodiésel, y por ende en la producción de glicerol, se han estudiado diferentes maneras de valorizar el glicerol residual. La primera vía analizada es introducirlo en el mercado para la utilización en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. Debido a que para ser utilizado en estas industrias el glicerol debe ser refinado y purificado, los estudios se centraron en los distintos métodos para su purificación. Posteriormente, se fueron desarrollando diferentes vías para aprovechar este compuesto, y principalmente se pueden diferenciar tres enfoques, además de la purificación del glicerol:

- Fabricación de productos químicos
- Fabricación de polímeros
- Fabricación de biofuel y biogas
- Purificación de glicerol

Además, los productos principales producidos por cada una de estos enfoques son resumidos en la Tabla 1:

Tabla 1. Enfoques mayoritarios en la valorización del glicerol y sus productos principales.

Destino	Productos
Fabricación de productos químicos	1,2–propanodiol, 1,3–propanodiol, Etanol
Fabricación de polímeros	Acido acrílico, Polioles
Fabricación de biofuel y biogas	Hidrógeno, Biogas (metano y hidrógeno)
Purificación de glicerol	>96% glicerol

En la fabricación de productos químicos, se ha estudiado un amplio abanico de rutas de valorización tales como la oxidación, gasificación, reformado con vapor, reformado en fase

acuosa, reformado supercrítico, hidrogenólisis, hidrodeshidrogenación, etc. Cada uno de estos procesos permite la producción de diferentes productos químicos operando a diferentes condiciones y con diferentes catalizadores.

Desde el punto de vista de los nuevos avances en la conversión del glicerol a productos químicos de mayor valor, hay que mencionar que la nueva química del glicerol se podrá aplicar a procesos como los de las biorrefinerías. En estas instalaciones se producen combustibles, productos químicos y energía a partir de la biomasa. Aquí se puede observar que el concepto de las propias biorrefinerías es análogo al de las refinerías tradicionales, las cuales producen múltiples combustibles y productos a partir del petróleo. Las nuevas biorrefinerías industriales se han erigido como la ruta más prometedora hacia la nueva industria doméstica bioeficiente. En este contexto, el glicerol ha sido identificado por el departamento de energía de EE.UU. (DOE) como una molécula plataforma (“*platform molecule*”). Como se puede observar en la Figura 5 existen diferentes alternativas para valorizar el glicerol. La alta funcionalización del propio glicerol otorga la posibilidad de todos los procesos que se indican en la Figura 5.

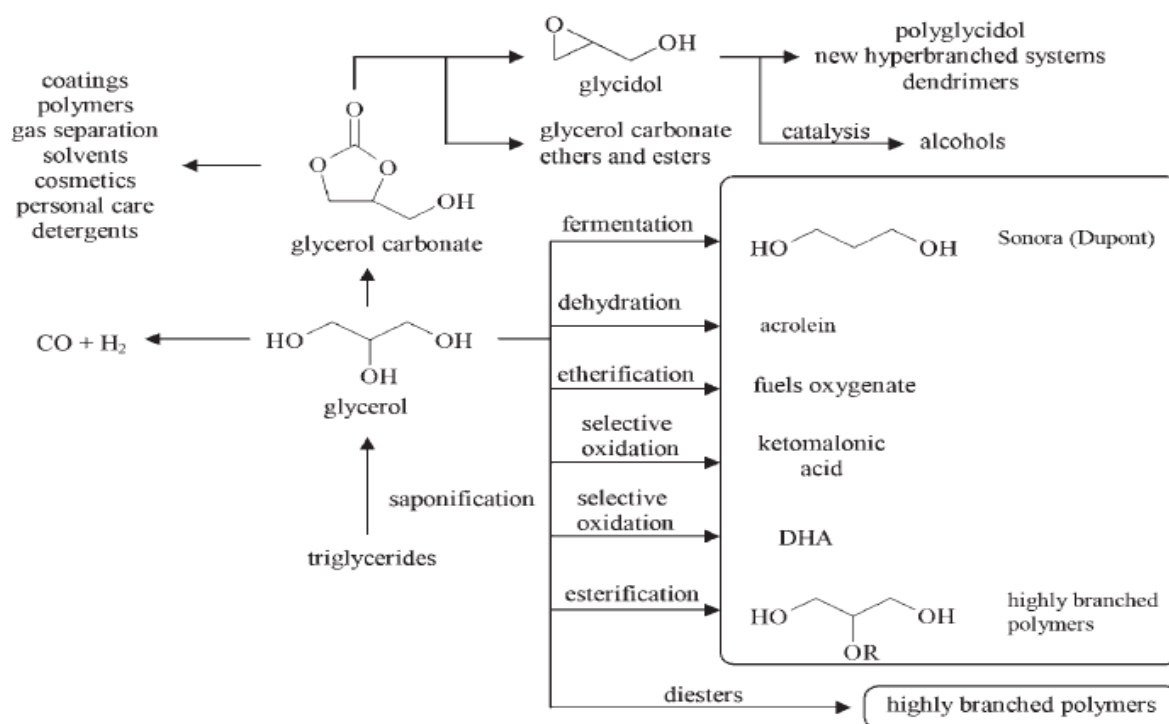


Figura 5. Distintas alternativas para la valorización del glicerol.

Como se puede observar en la Figura 5 existen diferentes alternativas para valorizar el glicerol. A continuación, se describen brevemente:

- **Fermentación:** Algunas bacterias anaeróbicas, como *Anaerobium acetethylicum*, convierten el glicerol en dos biocombustibles de gran interés: etanol e hidrógeno. Con escasos coproductos que no son deseados.
- **Deshidratación:** El producto más interesante de esta vía es la acroleína que es un producto de alto valor añadido, como materia prima de ésteres del ácido acrílico. Su producción a partir del glicerol es una alternativa más limpia al proceso

petroquímico a partir de la oxidación del propileno. La producción de acroleína representa un proceso ecológico muy interesante.

- Eterificación: Este proceso catalítico se lleva a cabo con catalizadores de alta acidez, y se puede llevar a cabo mediante alcoholes (metanol o etanol) o alquenos (isobuteno) y da lugar a productos oxigenados ramificados, como el metil-tert-butil éter (MTBE), producto aditivo de la gasolina.
- Esterificación: La esterificación catalítica del glicerol con moléculas grandes de ácido oleico pueden producir numerosos productos de alto valor comercial mono-, di-, y tri-oleato (GMO, GDO y GTO).
- Reformado: El reformado de glicerol se puede llevar a cabo bien en fase vapor, bien en fase acuosa o bien en fase supercrítica. En función del tipo de catalizador (acidez, metal empleado, pH de la reacción) los productos de reacción pueden variar del hidrógeno o productos intermedios oxigenados, como el acetaldehído o propilenglicol.
- Carbonatación: El proceso de obtención de carbonatos cíclicos mediante la reacción directa de glicerol y dióxido de carbono en biorefinerías es más sostenible y ecológica que las reacciones que se suelen llevar a cabo con epóxidos y fosgeno. Los carbonatos cíclicos de cinco anillos se usan como un disolvente aprótico polar, son los precursores para la síntesis de policarbonatos y poliuretanos, electrolitos en las baterías de litio y producción de fármacos.
- Oxidación selectiva: Debido a la elevada temperatura de ebullición del glicerol (290 °C) con aire u oxígeno, se suele llevar a cabo en fase líquida, utilizando agua como disolvente. Este hecho, además, favorece la valorización de los residuos de glicerol de la industria de biodiésel, ya que se obtiene en disolución acuosa.

Una estrategia interesante para obtener productos químicos de alto valor añadido a partir del glicerol es el proceso de Reformado en Fase Acuosa (APR, *Aqueous-Phase Reforming*) (Cortright y cols., 2002). En este proceso se genera hidrógeno, que podría ser empleado para la hidrogenólisis del glicerol, y producir compuestos líquidos de alto valor añadido. A continuación, se explican con más detalle, cada uno de estos procesos.

1.3 REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR)

Desarrollado por el grupo del Profesor Dumesic en 2002 en la Universidad de Wisconsin-Madison, este proceso se planteó como una opción alternativa al reformado con vapor (SR, *Steam Reforming*), cuya tecnología se conoce desde hace décadas. Este último es el método más estudiado como método de valorización del glicerol, en el que los reactivos (agua y glicerol) se vaporizan y el glicerol reacciona con el agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno, ocurriendo una de las dos reacciones que definen el APR, la descomposición del glicerol. Por otro lado, inevitablemente ocurrirá la segunda reacción característica del APR, la reacción Water-Gas Shift (WGS), mediante la cual el monóxido de carbono reacciona con el agua para generar dióxido de carbono y más hidrógeno. En este caso las condiciones de operación son bastante exigentes, con temperaturas elevadas (> 500 °C) y presiones < 10 atm.

En contraposición con este método, el reformado en fase acuosa (APR, *Aqueous-Phase Reforming*) opera a temperaturas más bajas (220-260 °C) y presiones moderadas (30-50 bar). Es una reacción trifásica donde los reactivos (glicerol y agua) y algunos productos están en estado líquido, el catalizador está en estado sólido, y otros productos están en estado gaseoso. El proceso APR supone un ahorro energético respecto al SR al no tener la necesidad de evaporar los reactivos y algunos productos, por lo que puede resultar económicamente más viable.

Con el objetivo último de producir hidrógeno, tal y como se ha mencionado, hay dos subreacciones que componen la reacción global APR: la descomposición del glicerol (1), definida por la siguiente reacción 1:



A esta reacción, en serie, le sigue la reacción WGS:



De esta manera puede verse como mediante el APR, en la idealidad, se pueden obtener hasta 7 moles de hidrógeno por cada mol de glicerol reaccionado. Además del hidrógeno, se obtiene CO₂, en una proporción H₂/CO₂=7/3. Sin embargo, la ruta de reacción es mucho más compleja y, además de las reacciones mencionadas, ocurre una serie de reacciones en paralelo/serie dando lugar a un sinnúmero de productos gaseosos y líquidos. Entre esta serie de reacciones están las de deshidratación/deshidrogenación/hidrogenación de los compuestos intermedios, que pueden dar lugar a productos finales con menor relación O/C (desoxigenados) de alto valor añadido.

1.4 HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO, *Hydrodeoxygenation*)

Una de las alternativas para transformar el glicerol (u otras materias primas provenientes de la biomasa) en productos de alto valor añadido es reducir su contenido en oxígeno; más en concreto, su relación O/C, por medio de diferentes reacciones. Una de las propuestas más interesantes es la hidrodeseoxigenación (HDO), es decir, desoxigenar empleando para ello hidrógeno. A diferencia de otras vías como la descarbonilación/descarboxilación, el HDO no actúa sobre los enlaces C-C, por lo que no acorta la cadena de carbono de la materia prima, que sería indeseable para la mayoría de productos químicos. Por ello, esta vía es una de las más interesantes a la hora de valorizar productos de la biomasa, ya que mantiene intacto el número de carbonos de la cadena original, o incluso, lo aumenta. Su acción selectiva sobre los enlaces C-O ocurre tanto mediante la hidrogenólisis (rotura del enlace C-O mediante H₂) y la deshidratación (mediante la eliminación del oxígeno en forma de H₂O). Este hecho es, en esencia, otra de las ventajas de la HDO frente a procesos alternativos como la descarboxilación, es decir, la eliminación del oxígeno en forma de H₂O en vez de CO₂, por lo que es una vía más sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

El H₂ necesario para la reacción HDO se puede aportar desde el exterior, en forma gas, pero su baja solubilidad hace necesarias altas presiones lo que tiene un impacto negativo en la economía del proceso (Gilkey y Xu, 2016). Como alternativa, el H₂ puede producirse in situ, mediante dos enfoques diferentes: (i) mediante el reformado en fase acuosa (APR) del poliol

(Raso y cols., 2021); y (ii) a través de Transferencia Catalítica de hidrógeno (CTH) (Gilkey y Xu, 2016), usando una molécula donante de hidrógeno (generalmente, alcoholes pequeños o ácido fórmico). El último enfoque necesita separación y reciclaje adicionales para separar el donante de hidrógeno no convertido de la reacción.

Los catalizadores que se sintetizan, caracterizan y prueban en este Trabajo de Fin de Grado están enfocados a la HDO de glicerol con H_2 producido in situ mediante el APR del mismo glicerol. De esta manera se valoriza el glicerol siguiendo los principios de la Química Verde (Glauco y cols., 2019).

1.5 CATALIZADORES EMPLEADOS

Tal y como se ha definido, las reacciones que han de ocurrir para la valorización del glicerol a productos químicos de alto valor añadido son APR y HDO. Por ello es condición necesaria que el catalizador sea adecuado para el APR en la producción de hidrógeno, ya que es la etapa que condicionará la cantidad de hidrógeno disponible para la posterior utilización en el HDO, y determinará también la conversión. Es por ello necesario que se promueva la ruptura de enlaces C-C y la reacción WGS y que se inhiba la metanación mediante rupturas de enlace C-O y hidrogenación de CO y CO_2 . Cabe mencionar que en este caso, posteriormente es necesario que el catalizador favorezca una acción selectiva sobre el enlace C-O para realizar la HDO, por lo que en este caso minimizar la metanación todo lo posible puede no ser la estrategia más óptima a pesar de favorecer el APR.

A pesar de que el desarrollo del APR no está en un estado tan maduro como el reformado con vapor, estudios indican que metales del Grupo VII, tal como el platino o el ruterio, muestran una mayor actividad por medio de ruptura de enlaces C-C (Davda y cols., 2005). Además, en relación con los soportes, los más utilizados se listan a continuación: Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 , carbón activo y SiO_2 (Domínguez-Barroso y cols., 2019). Entre ellos, destaca la disponibilidad y el bajo coste del níquel como centro activo, y la alúmina como soporte. Entre sus ventajas por las cuales han sido seleccionados, cabe destacar la elevada actividad intrínseca en la ruptura de los enlaces C-C por parte del níquel, que a pesar de no ser la opción que presenta una actividad más alta, su bajo coste hace que sea una opción más viable. Y en cuanto a la selección de la alúmina como soporte, una elevada superficie específica y resistencia química son factores en su favor aparte de su coste.

En cuanto a desventajas de la selección de alúmina han de mencionarse dos puntos importantes; bajo las condiciones típicas del proceso APR, la alúmina puede hidratarse y transformarse en bohemita, alterando su superficie específica y la acidez, lo cual puede resultar en una disminución de la actividad del catalizador (Morales-Marín y cols., 2019).

Por otra parte, la mejoría de las propiedades de los catalizadores de níquel soportados en alúmina es un campo que está siendo investigado en la actualidad por diferentes vías. Una de ellas es por medio del dopaje con diferentes elementos que puedan modificar las propiedades del catalizador inicial. Para seleccionar un elemento que pueda tener un impacto en la actividad del catalizador, han de mirarse qué propiedades pueden tener un efecto en dicha actividad. En este caso, una búsqueda bibliográfica ha posibilitado la acidez como una propiedad que podría mejorar la actividad del catalizador. Se ha contemplado la posibilidad de que un aumento en la acidez puede provocar una mayor actividad en catalizadores de níquel alúmina (Marziehossadat y cols., 2020). Además, una mayor cantidad de centros ácidos puede provocar una mayor tendencia a la formación de productos gaseosos (Norazimah y cols.,

2019). Es importante mencionar que esta tendencia a formar productos líquidos por otras vías de reacción puede fomentar la formación de precursores de coque y por ende reducir la actividad (Marziehossadat y cols., 2020). A pesar de ello, el estudio de la acidez es prometedor, por lo que, en este caso, se ha decidido realizar un dopaje con niobio a los catalizadores de níquel alúmina para modificar su acidez. El niobio, junto con otros elementos como el wolframio, ha sido probado que aumenta la acidez en catalizadores que hayan sido dopados con dichos elementos (Javad y cols., 2019).

2. OBJETIVOS

De la manera en la que se ha mencionado, la creciente oferta de glicerol generada por el aumento de producción de biodiésel, ha saturado el mercado de esta sustancia y ha puesto en entredicho la viabilidad de los combustibles fabricados a partir de biomasa. Por esta razón, nuevas investigaciones son necesarias que logren nuevas vías de valorizar el glicerol y posibiliten a los combustibles generados a partir de biomasa competir con los combustibles fósiles. Con este objetivo en mente se realiza este Trabajo de Fin de Grado, donde se tratará de valorizar el glicerol a productos líquidos de alto valor añadido.

Para ello, se analizará el efecto de introducir un dopante (Nb) que otorgue acidez al catalizador espinela aluminato de níquel (NiAl_2O_4). Los objetivos más concretos de este trabajo, son:

1. Analizar la capacidad del método sol-gel para preparar espinelas de aluminato de níquel dopados con Nb.
2. Analizar el efecto de la cantidad de Nb sobre las características físico-químicas de los sólidos preparados.
3. Estudiar métodos alternativos para la incorporación del Nb y del Ni.
4. Estudiar el efecto en la actividad HDO del glicerol del contenido de Nb en los catalizadores máxicos.
5. Estudiar el efecto de la secuencia de introducción (Nb y Ni) en la actividad HDO del glicerol.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los materiales, métodos y equipos utilizados durante el desarrollo de este Trabajo Fin de Grado. Por una parte, se especifican los reactivos y la metodología utilizada en la síntesis de los catalizadores basados en aluminato de níquel y dopados con niobio. A continuación, se resumen las diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores, tanto en su forma calcinada, como reducida y tras ser usados en la reacción. Por último, se describe cómo se ha llevado a cabo la evaluación catalítica de los catalizadores, detallando las condiciones de operación y el sistema de análisis de reactivos y productos. A continuación, se describirá la metodología seguida a lo largo de la experimentación paso por paso.

3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

En este Trabajo de Fin de Grado se han sintetizado catalizadores basados en la espinela aluminato de níquel, con una relación molar $Al/(Ni+Nb)=2/1$, y dopados con distinto contenido en niobio. El método de síntesis elegido ha sido el de sol-gel, que ha sido optimizado en un trabajo previo del grupo de investigación. El objetivo de doparlos con Nb ha sido incrementar la densidad ácida superficial de estos sólidos. Para analizar el efecto de la acidez superficial en la distribución de productos líquidos se ha decidido sintetizar catalizadores con tres cargas distintas de niobio. Como referencia, se ha preparado, por el mismo procedimiento, un catalizador sin niobio. A continuación, se detalla el procedimiento de síntesis empleado:

1. Se han calculado las cantidades necesarias de cada precursor a partir de la estequiometría del sólido a sintetizar y de la masa total del sólido que se vaya a querer sintetizar (10 g en su forma calcinada). Los precursores de los distintos metales han sido: nitrato de níquel hexahidrato ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck, 99% pureza), nitrato de aluminio nonahidrato ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck, 98% pureza), y oxalato de amonio niobio(V) hidratado ($((NH_4)NbO(C_2H_4)_2 \cdot xH_2O)$ (Sigma-Aldrich 99,99% pureza). Como agente gelificante se ha empleado ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, Sigma-Aldrich, 99,5% pureza).
2. Cada sal precursora se disuelve en agua desionizada en un vaso de precipitados de 50 mL, ayudando mediante agitación magnética. Una vez que las tres disoluciones están perfectamente disueltas, se mezclan en un vaso de precipitados de 250 mL, al cual se añade, mediante una bomba peristáltica con un caudal de 2 mL/min, 50 mL de una disolución acuosa de ácido cítrico, con una proporción molar ácido cítrico/metales totales = 1,2 mol/mol. Este proceso se ha realizado a temperatura ambiente.
3. La mezcla se mantiene con agitación continua a temperatura ambiente durante 1 h (donde ocurre la quelación de los nitratos de los metales con el ácido cítrico) y, seguidamente, se calienta hasta una temperatura alrededor de 70 °C, controlada manualmente gracias a la medida ofrecida por un termopar sumergido en la mezcla. En esta fase ocurre una evaporación lenta y progresiva del disolvente (agua) lo que hace que, al cabo de un tiempo (4-5 h) se forme un gel viscoso y de color verdoso, característico del níquel.
4. Cuando la viscosidad del gel dificulta la agitación magnética por medio de la mosca, éste es extraído del vaso de precipitados y depositado en un crisol cerámico, y se

calcina en una mufla a 850 °C durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. En este proceso se forma la correspondiente espinela.

De esta manera han sido sintetizados los sólidos con diferentes cantidades de niobio. A los sólidos así preparados se les ha denominado como: $Nb_xNi_{1-x}Al$, donde x es el porcentaje molar de niobio en el sólido calcinado, y toma los siguientes valores: 0; 0,02; 0,06 y 0,1.

En la Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de los sólidos. se esquematiza el proceso de síntesis de los sólidos.

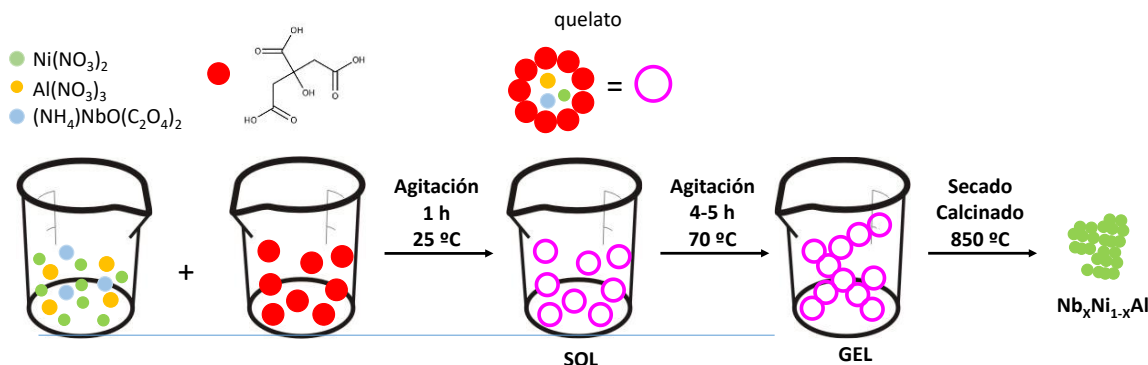


Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de los sólidos.

Adicionalmente, se han preparado otros dos catalizadores añadiendo el Ni y el Nb por impregnación. A continuación, se detalla el procedimiento de síntesis.

En primer lugar, se ha sintetizado la alúmina mediante el método de autoensamblaje inducido por evaporación del disolvente (EISA, *Evaporation-Induced Self-Assembly*) empleando isopropóxido de aluminio como fuente del aluminio, en presencia del copolímero tribloque Pluronic P123 (*Aldrich*) como agente director de estructura (relación molar Al/Pluronic 123= 50/1). El Pluronic P123 se disuelve en etanol anhidro y se mantiene en agitación durante 4 h. Por otra parte, el isopropóxido de aluminio se disuelve en ácido nítrico y se le añade etanol anhidro. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclan y se mantiene la agitación durante 5 h. La evaporación del disolvente se lleva a cabo a 60 °C sin agitación. El sólido así preparado se seca en estufa y se calcina a 500 °C. Sobre esta alúmina se han preparado dos sólidos: (i) mediante coimpregnación de las sales precursoras del Nb y Ni arriba mencionados, y (ii) mediante impregnación sucesiva, primero Nb y posteriormente el Ni. El contenido en Ni y Nb de estos dos sólidos ha sido del 10 y 5% en peso, respectivamente. Estos sólidos han sido calcinados a 500 °C, y se denominan NbNiAl-CI (coimpregnación) y NbNiAl-IS (impregnación sucesiva).

3.2 REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES

Una vez sintetizados los sólidos, para que sean activos en la reacción de producción de hidrógeno durante el reformado de glicerol, han de ser reducidos previamente, ya que la fase metálica activa es Ni^0 . Cuando la reducción no se puede llevar a cabo in-situ en el reactor, ésta se lleva a cabo ex-situ, en un horno exterior. Este es el caso de este trabajo, donde no se pueden alcanzar altas temperaturas en el reactor donde se van a hacer las reacciones de HDO. El procedimiento de reducción seguido en este trabajo es el siguiente, para cada carga de reducción (limitado a 2 g totales por la fluidodinámica del equipo): se introduce el sólido

calcinado en un reactor cilíndrico de cuarzo, entre dos lechos de lana de cuarzo. Este reactor se introduce dentro de un horno vertical y por el lecho se hace circular un caudal total de 70 mL compuesto por N_2 e H_2 , en una proporción volumétrica de 6/1. La temperatura del horno se programa para que la muestra alcance 750 °C, y lo mantenga durante 1 h. Esto se lleva a cabo midiendo, en todo momento, la temperatura de la muestra con un termopar de tipo K inmerso en el centro del lecho. Como hay un desfase entre las temperaturas del horno y de la muestra, se ajusta manualmente el punto de consigna de la temperatura del horno para asegurar que se alcanzan 750 °C en la muestra. La rampa de calentamiento establecido es 4,85 °C/min.

El níquel metálico es muy pirofórico, y requiere protección contra la oxidación incontrolada en el aire, que puede desactivar (oxidar el níquel) el catalizador. Para ello, después de la reducción se lleva a cabo la etapa de pasivación, que consiste en la formación de una fina capa superficial (idealmente una monocapa) de NiO mediante el tratamiento a bajas temperaturas con una corriente con baja concentración de O_2 . La pasivación comienza cuando la temperatura del lecho haya bajado a 5 °C (mediante refrigeración con aire enfriado con nitrógeno líquido). La pasivación se ha realizado gradualmente, en tres etapas, con una tendencia creciente en la concentración de O_2 y en la temperatura para asegurar la gradual oxidación. Los detalles de cada fase son:

- Primera etapa: Concentración de 3% O_2 y temperatura 0 - 5 °C, duración 10 min.
- Segunda etapa: Concentración de 5% O_2 y temperatura 5 - 10 °C, duración 10 min.
- Tercera etapa: Concentración de 21% O_2 y temperatura 10 - 15 °C, duración 10 min.

Tras la tercera etapa, ya se deja enfriar para que alcance la temperatura ambiente, se saca el sólido y se guarda en frascos, para ser utilizado cuando proceda. Los gases empleados en este procedimiento han sido: H_2 puro, N_2 puro y una mezcla 5% O_2/He .

En el caso de los catalizadores NbNiAl-CI y NbNiAl-IS, ambos se han reducido in situ en el reactor.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

Con el objetivo de analizar las características de los catalizadores sintetizados, se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para analizar las diferentes propiedades como la composición química, la estructura, la acidez, las propiedades texturales y la reducibilidad. Los protocolos y el fundamento teórico respectivo a cada técnica se definen de manera resumida a continuación. Hay que mencionar que los sólidos NbNiAl-CI y NbNiAl-IS no se han caracterizado en detalle.

3.3.1 Composición química

La composición química de los sólidos se ha evaluado mediante XRF (*X-ray Fluorescence*). Esta técnica detecta los rayos X generados al bombardear la muestra sólida con electrones de alta energía. La longitud de onda del rayo depende del elemento, y su intensidad, de la concentración másica de dicho elemento.

Este análisis se ha llevado a cabo en un equipo PANalytical AXIOS, mediante la técnica de fundente con boro, en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU, en adelante SGIker.

3.3.2 Estructura cristalina

Para el análisis de la estructura cristalina de los materiales sintetizados se ha empleado la técnica de difracción de rayos X (XRD). La difracción de rayos X es un fenómeno que ocurre al hacer interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con un sólido cristalino, normalmente pulverizado. Al darse dicha interacción, se da la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y ocurre una interferencia constructiva entre las ondas en fase, y las dispersadas para determinados puntos del espacio. Este experimento se lleva a cabo haciendo incidir rayos X sobre una muestra cristalina desde diferentes ángulos de incidencia (ángulo θ) al mismo tiempo que un detector gira con el doble de ángulo (2θ). De esta manera se crea un difractograma, el cual indica las intensidades de difracción de rayos X para diferentes ángulos de difracción.

El fenómeno de difracción es descrito por la Ley de Bragg, el cual predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados por el cristal. Se define mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3)$$

donde d es la distancia interplanar de la estructura cristalina que puede ser definida en función de los índices de Miller:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4)$$

a es el tamaño de la red cristalina de estructura cúbica.

Una de las utilidades principales de utilizar la técnica XRD es la identificación de la fase cristalina del sólido. Esto se realiza comparando el difractograma experimental resultante con difractogramas estándar de fases cristalinas posibles a darse con los compuestos que componen nuestra muestra en cuestión. La base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) establecida por el ICDD (*International Centre of Diffraction Data*) recoge los difractogramas propios de cada fase cristalina permitiendo la comparación con los difractogramas experimentales para identificar de las diferentes fases presentes en la muestra. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciado, índices de Miller, etc.

Aparte de la identificación de la fase cristalina de la muestra, la técnica XRD puede utilizarse para caracterizar la fase cristalina mediante el cálculo de dos parámetros: (i) El tamaño del cristal τ ; (ii) y el parámetro de red a , mediante la ecuación X. Para la determinación del tamaño del cristal, se hace uso de la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta_{neto} \cos \theta} \quad (5)$$

K es una constante (típicamente 0,9 para cristales esféricos), β_{neto} es la anchura a media altura de la máxima intensidad (en radianes), y θ el ángulo de Bragg. Para el cálculo de β_{neto} se hace uso de la ecuación de Warren, para restar la contribución del aparato al ensanchamiento del pico:

$$\beta_{neto} = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (6)$$

β_{obs} y β_{ins} son la anchura a media altura experimental observada y la anchura intrínseca del equipo empleado (0,09 para este caso), respectivamente.

Se ha empleado la técnica de XRD para caracterizar los sólidos calcinados y los catalizadores reducidos. Estos análisis se han realizado en los servicios SGIker.

3.3.3 Propiedades texturales

Una de las propiedades más importantes a analizar de un catalizador sólido es su característica textural. La accesibilidad a los centros activos (metálicos o ácidos) por parte de los reactivos está facilitada con unas propiedades texturales adecuadas (elevada superficie específica y adecuado tamaño del poro). El método más adecuado para analizar dichas propiedades texturales es mediante una fisisorción de gases. En este experimento, un gas químicamente inerte (adsorbato) es adsorbido en un sólido (adsorbente) y se mide la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones parciales. En función de ello, se cuantifican las diferentes propiedades texturales como el área superficial (mediante el método Brunauer, Emmett y Teller - BET), el volumen total de poros, el tamaño medio de poro y la distribución del tamaño del poro (mediante el método Barrett, Joyner y Halenda, BJH). Esta técnica se ha realizado tanto para los sólidos calcinados y como para los catalizadores previamente reducidos y pasivados (como se ha explicado anteriormente).

Al ponerse en contacto el gas (normalmente N_2) con el sólido se forma una monocapa alrededor de la superficie del sólido. Esta superficie será cuantificable en función del número de moléculas adsorbidas en el proceso, el cual se da a la temperatura de ebullición del adsorbato (-196 °C para el nitrógeno). Este proceso se realiza para diferentes presiones parciales del gas dando lugar a las isothermas de adsorción y de desorción.

Este análisis se realiza en el equipo Micrometrics modelo TRISTAR II. Antes de la adsorción, las muestras se desgasificaron a 300 °C durante 10 h para eliminar la humedad y otros gases adsorbidos de la superficie de los sólidos.

3.3.4 Reducibilidad

La facilidad de los sólidos sintetizados para ser reducidos, así como el grado de reducción alcanzado a una temperatura específica, se han evaluado con un análisis de reducción a temperatura programada empleando hidrógeno como agente reductor (H_2 -TPR). Esta técnica se realiza haciendo pasar una corriente de hidrógeno diluido en un gas inerte ($5\% H_2$ -Ar, en este caso) por un lecho donde se encuentra el sólido a analizar, mientras aumenta la temperatura del lecho de forma lineal y programada. En este calentamiento en atmósfera reductora el elemento oxidado se reduce al reaccionar con el hidrógeno para formar el metal y produciendo vapor de agua. La evolución con la temperatura de la concentración de hidrógeno a la salida del reactor se monitoriza mediante un detector de conductividad térmica calibrado con anterioridad. Para evitar que el agua formada durante la reducción falsee la lectura del detector, ésta se condensa en una trampa de frío generado por isopropanol a su temperatura de fusión (-89 °C). A medida que el proceso avanza, se detectan y cuantifican los consumos de hidrógeno.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se han llevado a cabo en el equipo AutoChem II de Micromeritics dotado con un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) para la obtención de datos. Para ello, las muestras de los catalizadores sólidos (70-80 mg) se han colocado en un reactor de cuarzo en forma de U, entre dos lechos de lana de cuarzo. El reactor se ha introducido en el horno del equipo y se han escrito y ejecutado los protocolos.

Antes del análisis H₂-TPR propiamente dicho, se ha realizado un pretratamiento del sólido para limpiar la superficie, haciendo circular un flujo de 50 mL/min de helio (He) a 550 °C durante 1 h, y luego se ha enfriado a 50 °C en el mismo flujo. Posteriormente se ha llevado a cabo el análisis H₂-TPR con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, haciendo circular a través del lecho una corriente gaseosa de 50 mL/min de 5% H₂/Ar. Una vez alcanzada la temperatura de 950 °C, se ha mantenido durante 1 h. El consumo de H₂ se ha monitoreado en un TCD previamente calibrado.

El Grado de Reducción del níquel (GR_{Ni}) se ha calculado integrando los resultados del perfil de H₂-TPR hasta 750 °C, temperatura a la que se reduce en el reactor. Al consumo acumulado hasta 750 °C se le ha añadido el 15% del consumo restante, como estimación del níquel adicional que se reduce por permanecer 1 h a esa temperatura.

3.3.5 Acidez superficial

Las características ácidas de los sólidos, en su estado reducido, se han evaluado mediante la adsorción de amoníaco y la posterior desorción mediante un aumento progresivo de temperatura, obteniendo un registro de la cantidad desorbida gracias al detector de conductividad térmica (TCD). En estos experimentos, típicamente se suele utilizar amoníaco como molécula sonda ya que es una molécula básica estable y se adsorbe fuertemente sobre los centros ácidos de diferente fuerza. El hecho de que el adsorbato interaccione con los centros ácidos con diferente fuerza hace que la desorción se produzca a diferentes temperaturas. De este modo, midiendo la desorción de amoníaco a medida que aumenta la temperatura se puede obtener la fortaleza de los centros ácidos dependiendo de la temperatura de los picos de desorción. Así, el análisis de las características de acidez superficial de los sólidos se ha realizado mediante dos técnicas: un análisis de quimisorción de NH₃ seguido de la desorción a temperatura programada del amoníaco quimisorbido (NH₃-TPD).

Ambos análisis se han realizado en el equipo *Micromeritics AutoChem 2920*. Primero se realiza un acondicionamiento de las muestras durante 0,5 h circulando He a 550 °C, para limpiar la superficie. Seguidamente, después de enfriar la muestra a 50 °C en flujo de He, se lleva a cabo una reducción a 750 °C con una corriente de 5% H₂/Ar (rampa de calentamiento de 10 °C/min, 1 h estable una vez alcanzada la temperatura final). A continuación, el sólido se enfría hasta 90 °C con helio para realizar la inyección de los pulsos de amoníaco utilizando un flujo de 50 mL/min de una corriente 2% NH₃/He durante 0,5 min, inyectándose un total de 0,5 mL de NH₃ en cada pulso. Finalmente, se realiza la desorción a temperatura programada, elevando la temperatura de la muestra hasta 850 °C una rampa de 10 °C/min, mientras fluye continuamente un flujo de He. Mediante la cuantificación del amoníaco quimisorbido se calcula la acidez total, mientras el perfil del TPD permite conocer la distribución de fuerzas de la acidez. Como es una característica superficial, la acidez se ha evaluado en forma de densidad de los sitios ácidos, es decir, como moles de amoníaco por área específica del sólido.

3.3.6 Superficie metálica

Dado que las reacciones involucradas en la HDO de glicerol (generación de hidrógeno e hidrogenaciones de moléculas intermedias) requieren Ni metálico, es importante cuantificar cuánto es el níquel metálico accesible por las moléculas reactantes. Este análisis se ha llevado a cabo mediante la quimisorción estática de H₂.

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

El análisis se ha llevado a cabo un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020. A continuación, se detalla el protocolo experimental empleado. Antes de empezar con el experimento, se ha llevado a cabo una desgasificación hasta conseguir un vacío de 10 μmHg, comprobando que no existe ninguna fuga. Primeramente, se ha realizado una purga con He para así limpiar las conducciones del sistema, seguida de una desgasificación a vacío a 350 °C durante 1 h más 0,5 h a vacío, a 100 °C. Como los sólidos que se introducen en el reactor han sido reducidos a 750 °C en horno externo y posteriormente pasivados, la temperatura necesaria para reducir las capas pasivadas de NiO es muy inferior (350 °C, 1 h). Una vez se han reducido en estas condiciones durante 1 h, se desgasifica a alto vacío a 360 °C durante 1,5 h, y posteriormente se baja la temperatura hasta 35 °C, en vacío, temperatura a la cual se realizan las dos isotermas consecutivas de adsorción de H₂, con una desgasificación entre ambas.

El área superficial del níquel por gramo de muestra se ha estimado mediante la Ecuación 8:

$$S_{Ni^0} = \frac{n_{H_2,quim} N_A A_{at} b}{g_{cat}} \quad (8)$$

donde $n_{H_2,quim}$ hace referencia a la cantidad de moles de H₂ que se han quimisorbido, N_A es el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol), A_{at} corresponde al área atómica del níquel metálico ($0,065 \text{ nm}^2/\text{átomo}$) y b es el factor estequiométrico (donde se ha empleado una relación atómica H:Ni de 1:1, $b = 1$).

3.4 ACTIVIDAD EN LA REACCIÓN HDO DE GLICEROL

Una vez sintetizados los catalizadores con diferentes cantidades de niobio, se lleva a cabo la reacción que consta del APR y HDO para medir la actividad de los catalizadores sintetizados. Las condiciones de operación se han establecido dentro del rango de presión y temperatura a la que es sabido que opera la reacción APR y HDO: 200-250 °C y 20-50 bar (Raso y cols., 2021). La temperatura seleccionada ha sido 235°C y la presión 35 bar a la cual se llega con una corriente de entrada de helio. La reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo de mezcla perfecta de un volumen máximo de 300 cm³. Cabe mencionar que es necesario realizar una prerreducción a 350°C antes de empezar la reacción debido a que se ha realizado la reducción y su consecuente pasivación en un horno externo. Se ha tomado una concentración de glicerol alta (10% glicerol en agua) debido a que la conversión a productos líquidos es menor que la conversión de únicamente el APR (Raso y cols., 2021). Para llevar a cabo la reacción se ha seguido el siguiente procedimiento:

1. Se introduce el catalizador pasivado en el reactor discontinuo y se ha cerrado asegurando su correcto sellado. Se realiza una prueba de fugas aumentando la presión y sellando el reactor, se comprueba el correcto funcionamiento del controlador de presión.
2. Se introduce al reactor un flujo continuo de 50 mL/min de hidrógeno puro y se realiza una reducción a 350 °C y presión atmosférica. Se mantienen esas condiciones durante 1 hora.
3. Una vez terminado, se preparan las condiciones para la reacción: Se disminuye la temperatura y realizan 3 barridos con helio puro para eliminar hidrógeno residual que haya podido quedar dentro. Se preparan e inyectan en el reactor 150 mL de una mezcla 10% glicerol en agua. Esto se realiza mediante una jeringa de 50 mL, que se introduce por una conexión al reactor que, en operación, permanece cerrada mediante una válvula de todo/nada. En cada inyección se introducen 50 mL de disolución directamente sobre el sólido reducido, por lo que es preciso realizar esta operación 3 veces.
4. Posteriormente se aumenta la presión hasta los 35 bar, mediante He puro, y después se aumenta la temperatura hasta los 235 °C establecidos, con una rampa de calentamiento automática.
5. Una vez alcanzadas las condiciones de reacción, se enciende el agitador y se fija una velocidad de agitación de 1000 rpm. En este momento se toma el tiempo cero de comienzo de la reacción.
6. Se toman muestras periódicas de los productos líquidos cada con una frecuencia de 1 h, además de la muestra de la alimentación original, que servirá como referencia para calcular la conversión del glicerol. Para la toma de muestra líquida, se apaga la agitación y se deja reposar durante 5 s, para que el catalizador decante. En ese momento, se abre la válvula de toma de muestra y se llena el vial, con un volumen aproximado de 2 mL. Este se cierra y se guarda en la nevera, hasta su análisis. Una vez tomada la muestra, se cierra la válvula y se vuelve a encender la agitación.
7. Una vez finalizada la reacción, se guarda el catalizador usado en un recipiente en isooctano. En este trabajo no se ha caracterizado el catalizador usado.

En la Figura 7. Diagrama de flujo del equipo experimental de reacción en el reactor discontinuo de mezcla perfecta. se muestra el esquema del sistema de reacción.

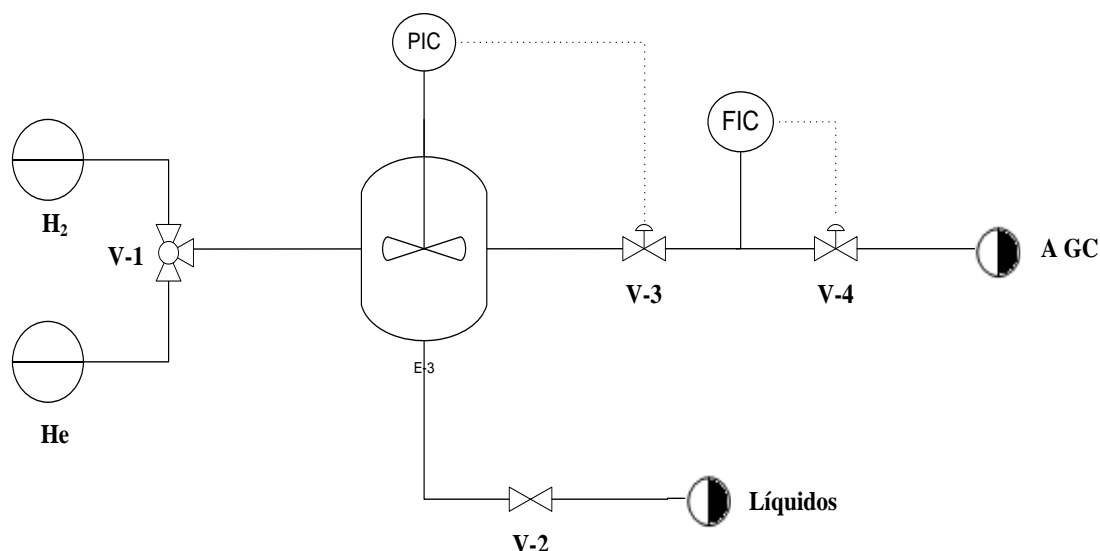


Figura 7. Diagrama de flujo del equipo experimental de reacción en el reactor discontinuo de mezcla perfecta.

La conversión total de glicerol (X_{glicerol}) se ha determinado mediante la variación de concentración de glicerol respecto a la alimentación, según la Ecuación 9

$$X_{\text{glicerol}}(\%) = 100 \times \frac{C_{\text{glicerol},0} - C_{\text{glicerol},t}}{C_{\text{glicerol},0}} \quad (9)$$

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

La selectividad de los compuestos líquidos se ha evaluado en base a los carbonos de cada compuesto:

$$S_{C,i}(\%) = 100 \times \frac{F_i \cdot \#C_i}{F_{\text{glicerol},0} \cdot X_{\text{glicerol}}} \quad (3)$$

donde F_i es el flujo molar del producto i ; $\#C_i$ es el número de átomos de C en la molécula i ; y $F_{\text{glicerol},0}$ es el flujo molar alimentado de glicerol.

Los catalizadores NbNiAl-CI y NbNiAl-IS se han probado en el HDO de glicerol en un reactor continuo. Las condiciones de operación han sido un caudal total de líquido de 0,1 mL/min, 10% glicerol en agua, velocidad espacial 12 h^{-1} , temperatura de operación $235 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión de operación 45 bar. Los catalizadores se han reducido in situ en el mismo reactor a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h. El producto líquido obtenido, después de separarlo del gas, se ha analizado de la misma manera que en el reactor discontinuo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los epígrafes siguientes se presentarán las características físico-químicas más relevantes determinadas en este trabajo. Los sólidos han sido caracterizados tanto en su forma calcinada, como después de reducción a 750 °C, temperatura a la que se reducen los catalizadores para ser probados en la reacción HDO.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

En este apartado se describen y discuten los resultados obtenidos en la caracterización físico-química de los sólidos.

4.1.1. Composición química

La composición química de los sólidos preparados, evaluado por XRF, se muestra en la Tabla 2. Análisis químico de los sólidos.

Tabla 2. Análisis químico de los sólidos.

Catalizador	Composición (% masa)			Relación atómica	
	Ni	Al	Nb	Nb/Ni	(Ni+Nb)/Al
0NbNiAl	32,3	29,2	0,0	0	0,509
0,02NbNiAl	29,3	30,4	0,9	0,019	0,452
0,06NbNiAl	28,9	30,1	2,9	0,063	0,470
0,1NbNiAl	28,9	29,9	5,0	0,109	0,493

El análisis químico de las muestras indica una composición másica constante del Al (alrededor del 30% en masa) mientras disminuye la de Ni a medida que aumenta la concentración del Nb. Para todos los sólidos sintetizados, la relación atómica Nb/Ni se ajusta a su valor nominal, con un error máximo inferior al 10%. En cuanto a la relación atómica (Ni+Nb)/Al disminuye ligeramente desde 0,509 (para el sólido sin dopante) hasta un valor mínimo de 0,452 para 0,02NbNiAl, y el error máximo respecto al teórico (relación 0,5) es inferior al 10%. Por tanto, se puede considerar que el procedimiento de síntesis ha permitido ajustar la composición de los sólidos a los valores deseados.

4.1.2. Estructura cristalina

El análisis de la estructura, la identificación de las fases presentes y la cristalinidad de los sólidos preparados en su forma calcinada y reducida se ha realizado mediante el análisis XRD. Su primer objetivo radicaba en un análisis de la estructura cristalina del catalizador, para asegurar que el sólido ha sido sintetizado de manera correcta (se obtiene el sólido deseado). Cabe mencionar que debido a la pequeña cantidad de niobio en los catalizadores se asume que cualquier compuesto no deseado que haya podido formar el niobio, tal y como óxido de niobio, será indetectable mediante esta técnica.

Los resultados se recogen en la siguiente Figura 8:

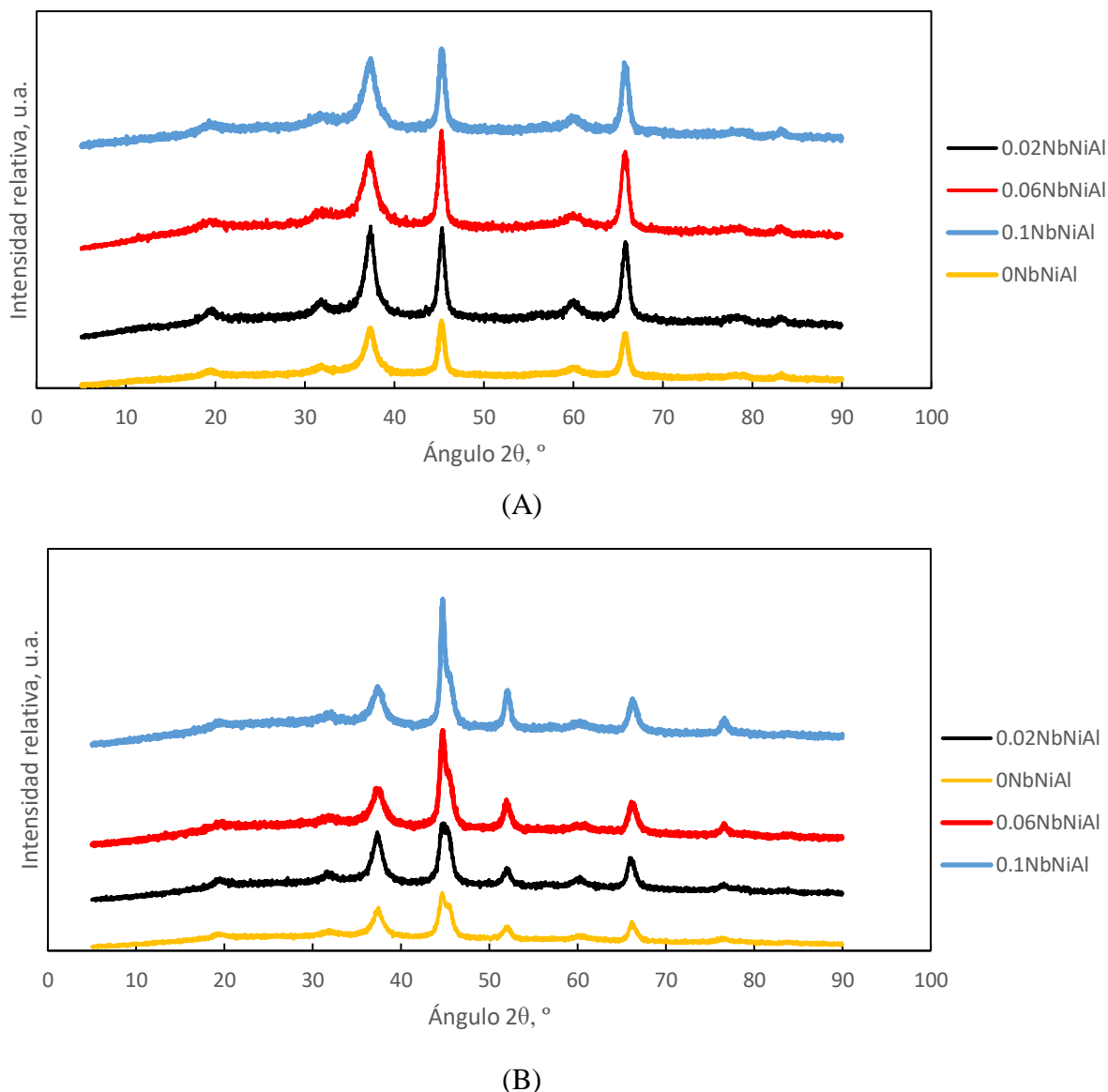


Figura 8. Difractogramas para los catalizadores calcinados (A) y reducidos (B).

En la Figura 8(A) se muestran los difractogramas XRD de los sólidos calcinados. Tal y como se puede observar, todos los sólidos, incluido el no dopado, presentan los picos característicos de la fase espinela del aluminato de níquel (JCPDS 10-0339), que cristaliza en fase cúbica, con los picos más intensos a 2θ ($^{\circ}$): $19,1^{\circ}$, $31,4^{\circ}$, $37,0^{\circ}$, $45,0^{\circ}$, $59,7^{\circ}$ y $65,5^{\circ}$. No hay indicios de otras fases, lo que indica que tanto el níquel como el niobio forman parte de la estructura cristalina de la espinela. Es conocido que el níquel se introduce en la estructura espinela de la alúmina formando aluminato de níquel (Elias, 2019), y que el niobio, en pequeñas cantidades como el usado en este trabajo, también puede disolverse en la estructura espinela sin formar fases segregadas (Farahani, y cols, 2018). Un indicio de esto es el desplazamiento de los picos de la espinela a mayor ángulo, con respecto a la espinela sin dopar, debido a la diferencia de los radios iónicos entre el Ni y el Nb. Esto contribuye a que el tamaño de la celda unidad (a) disminuya con el dopaje de Nb (Tabla 3).

Por otro lado, se han calculado los tamaños de cristalito de la fase espinela en los sólidos calcinados, que no muestran grandes variaciones respecto al dopaje ni a la cantidad de dopante, ya que todos ellos tienen un tamaño alrededor de 10,5 nm.

Según la bibliografía (Farahani y cols., 2018) el plano de difracción (2 2 0) de la espinela, es más sensible a la distribución tetraédrica de los cationes (Ni y Nb, es este caso), mientras el plano (4 4 0) lo es a la distribución octaédrica. En la Tabla 3 se muestran las relaciones de intensidades de estos picos de difracción, que se han calculado mediante el software libre WinPlotr, y se determina como Me_o/Me_T . Esta relación de intensidades aumenta para el sólido con el menor contenido de Nb, lo que sugiere que el Nb reemplaza preferentemente al níquel en las posiciones octaédricas; sin embargo, para mayores contenidos en Nb esta relación decrece, lo que sugiere que éste ocupa, preferentemente, los sitios tetraédricos.

Tabla 3. Tamaño de cristal y parámetro de red de los diferentes catalizadores.

	Catalizador	Fases	d_{espinela} (nm)	a (Å)	Me_o/Me_T	d_{Ni^0} (nm)
Calcinados	0NbNiAl	E	10,6	8,042	5,1	-
	0,02NbNiAl	E	10,3	8,034	5,5	-
	0,06NbNiAl	E	10,3	8,041	4,4	-
	0,1NbNiAl	E	10,9	8,034	3,5	-
Reducidos	0NbNiAl	E+Ni	9,4	8,005	3,2	8,3
	0,02NbNiAl	E+Ni	9,2	8,004	3,4	9,6
	0,06NbNiAl	E+Ni	8,7	7,989	3,9	9,3
	0,1NbNiAl	E+Ni	8,3	7,983	3,3	11,6

E: espinela; Ni: níquel metálico; Me_o : Ni y Nb en posición octaédrica; Me_T : Ni y Nb en posición tetraédrica.

En los espectros XRD de las muestras reducidas (Figura 8B), además de los picos característicos de la espinela (picos de intensidad dominante), aparecen picos característicos del níquel metálico (Ni^0) en su forma cúbica a $2\theta = 44,5^\circ$, $51,9^\circ$ y $76,4^\circ$ (JCPDS 87-0712). No aparecen más fases, lo que indica que el Nb^{n+} no se ha reducido. Este resultado se puede confirmar en la literatura, donde el óxido de niobio(V) requiere temperaturas superiores a $850^\circ C$ para su reducción (Leal y cols., 2019). Teniendo en cuenta que en los sólidos sintetizados en este trabajo los cationes de Nb^{n+} están formando la estructura espinela, con fuerte interacción con el Ni y con el Al, cuya reducibilidad es menor, es muy probable que no se haya reducido.

Se han comparado, también, para cada sólido reducido, la posición del pico (440) de la espinela (aunque no es el pico más intenso, es el que no se solapa con el pico de níquel metálico ni la alúmina) con el correspondiente del sólido calcinado. Este pico se desplaza a mayor

ángulo cuando se somete a reducción lo que implica, como se observa en la Tabla 3, que el parámetro de red del sólido reducido (a) es menor que el calcinado, independientemente del contenido en Nb. Este hecho sugiere que, tras reducción, la fase espinela se está enriqueciendo en alúmina, ya que su celda unidad es inferior al aluminato de níquel estequiométrico (0,8048 vs 0,7911 nm para NiAl_2O_4 y Al_2O_3 , respectivamente).

De la misma forma que se ha realizado con los sólidos calcinados, con los reducidos también se ha calculado la distribución octaédrica y tetraédrica de los metales. Como se observa, esta relación decrece sustancialmente para los sólidos reducidos, especialmente para los sólidos sin Nb y con el menor contenido en Nb (decrece hasta el 38%). Esto sugiere que, en la reducción, al segregarse los átomos de níquel metálico de la estructura espinela, la distribución de ésta cambia.

Con los picos de difracción de la espinela (440) y del Ni metálico (200) se han calculado los tamaños de cristalito de ambas fases que se recogen en la Tabla 3. Como se observa, el tamaño de cristalito de la espinela decrece respecto al sólido calcinado, en consonancia con el menor parámetro de red de los sólidos reducidos. Además, los sólidos dopados con Nb tienen menor tamaño de cristal de la espinela, y decrece a medida que aumenta el contenido en Nb. Sin embargo, el tamaño de cristalito de Ni^0 aumenta con el dopaje con Nb, que pasa de 8,3 nm para la espinela sin dopar, hasta un tamaño de 11,6 nm para el sólido con mayor contenido en Nb.

4.1.3. Propiedades texturales

La Tabla 4 recoge las propiedades texturales de los sólidos, tanto en su forma calcinada como tras reducción a 750 °C, reproduciendo así su estado al inicio de los ensayos de actividad. En las Figuras 9 y 10 se muestran las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores, respectivamente.

Tabla 4. Resultados de la fisisorción de gases: Superficie BET, volumen de los poros y tamaño de poro medio.

Estado	Catalizador	Superficie BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Tamaño de poro (Å)
Calcinados	0NbNiAl	50	0,07	40
	0.02NbNiAl	46	0,08	46
	0.06NbNiAl	43	0,06	40
	0.1NbNiAl	47	0,09	50
	NbNiAl-CI	177	0.32	72
	NbNiAl-IS	276	0.2	36
Reducidos	0NbNiAl	46	0,08	48
	0.02NbNiAl	40	0,07	49
	0.06NbNiAl	46	0,09	58
	0.1NbNiAl	48	0,10	66

Por norma general, a mayor superficie específica y volumen de poros mayor es la el área intersticial entre los reactivos y la fase activa del catalizador, y además favorece la dispersión de dicha fase activa del catalizador (Nichele y cols, 2012).

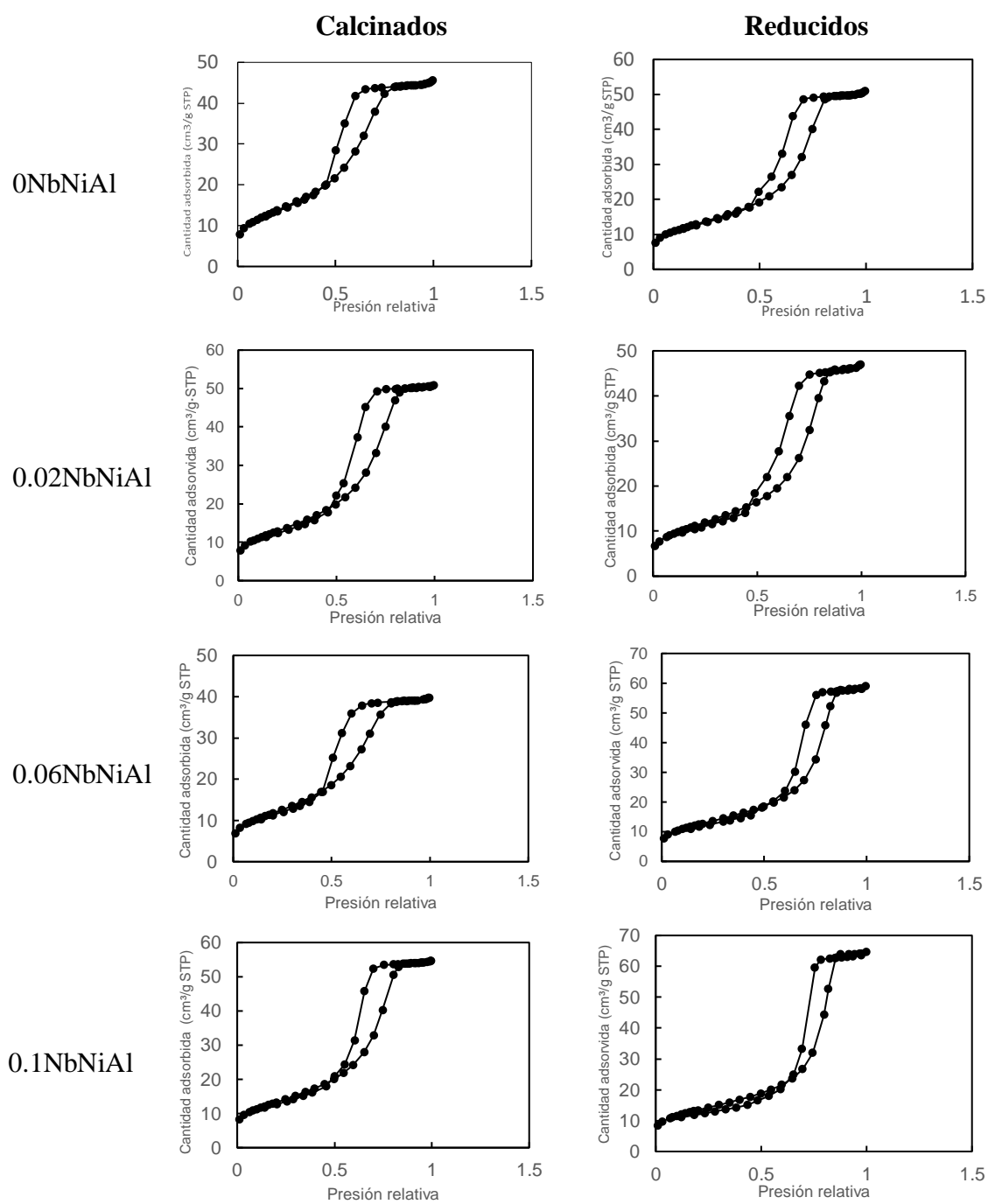


Figura 9. Isothermas de adsorción desorción frente a presión relativa para los catalizadores.

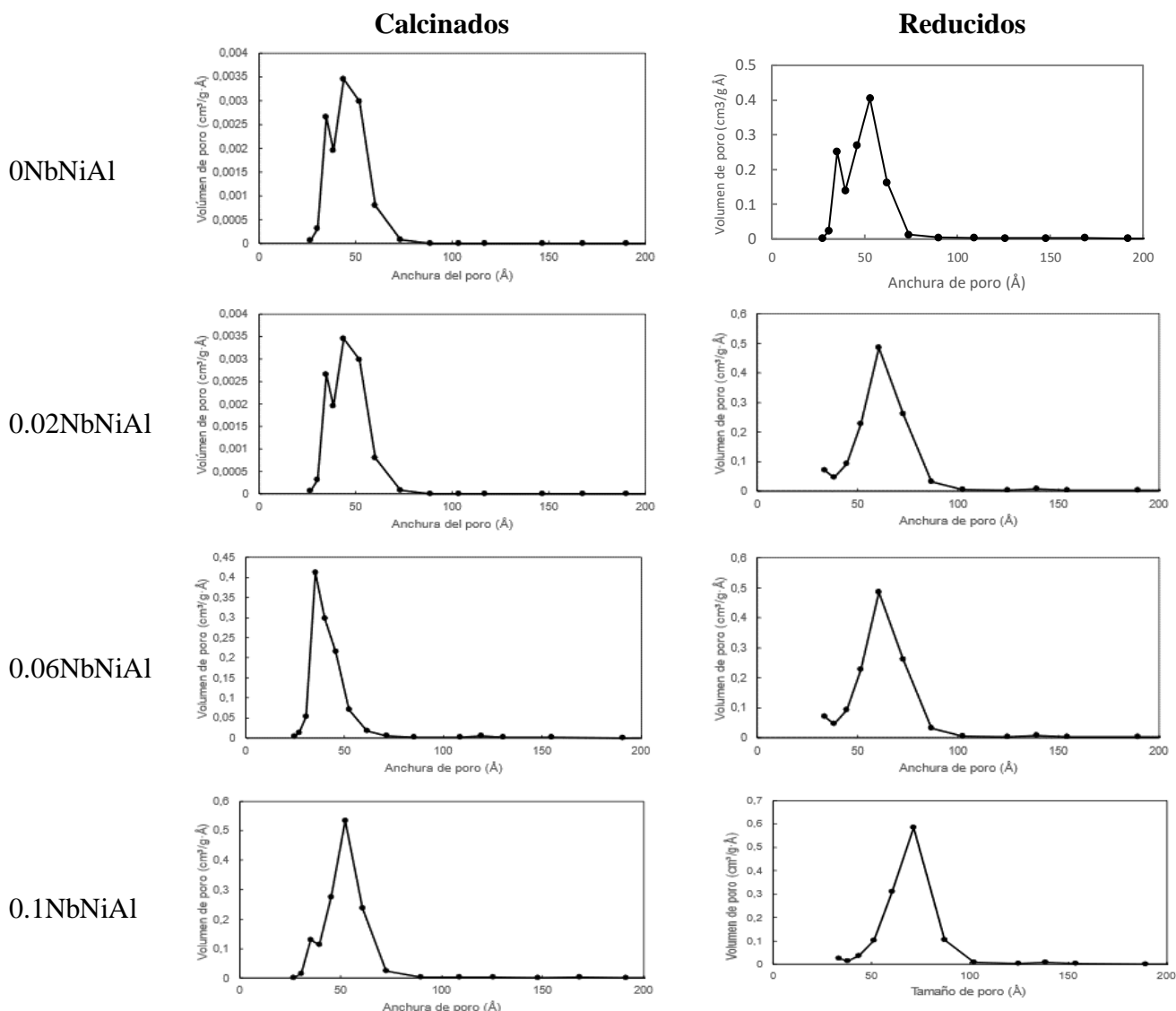


Figura 10. Distribución de los tamaños de los poros.

Independientemente del dopaje, todos los sólidos calcinados presentan isotermas de tipo IV(a) de acuerdo con la clasificación según la IUPAC, característico de sólidos mesoporosos (Thommes, 2015). Además, presentan un ciclo de histéresis del tipo H2 entre las isotermas de adsorción y desorción debido a la condensación capilar producida en el interior de los poros. El cierre de la histéresis ocurre alrededor de $P/P_0=0,5$, lo que confirma la característica mesoporosa de los sólidos.

En cuanto a la superficie específica, no hay grandes diferencias entre los sólidos calcinados, si bien el sólido no dopado presenta el valor más alto, de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, que decrece hasta un 14% para 0.06NbNiAl. El descenso en el área específica según aumenta el contenido de Nb también lo han encontrado otros autores (Dr. Farahani y cols, 2018), que reportan un descenso de hasta el 53% con un 10% en Nb, si bien en nuestro caso, el descenso es mucho menos acusado. En cuanto a la distribución del tamaño de poros, todos ellos presentan una distribución más o menos bimodal, variando el tamaño medio de poro entre 4,0 y 5,0 nm (Figura 10). Por otra parte, se han analizado posteriormente las propiedades texturales de los catalizadores NbNiAl-

CI y NbNiAl-IS calcinados, y se ha podido observar cómo los valores tanto de área superficial, volumen de poros y tamaño medio de poros son mayores para estos dos catalizadores (a excepción del tamaño medio de poro para NbNiAl-IS, el cual tiene un tamaño de poro medio algo menor). Especialmente observando el aumento en la superficie BET, se puede asumir una mejoría significativa en las propiedades texturales de los sólidos sintetizados mediante impregnación y no sol-gel. Esto puede deberse a que mediante la síntesis por sol-gel, tanto las partículas de niobio como las de níquel entran dentro de la estructura, lo cual podría obstaculizar el acceso a ciertos poros o bloquearlos; y en el caso de los sólidos sintetizados por impregnación, no habría ese problema.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos reducidos son similares a la de los sólidos calcinados, además de las características texturales que de ellas se derivan, a pesar de que las muestras se han sometido a un tratamiento a alta temperatura (750 °C, 1 h). Así, mientras para los sólidos sin dopar y el que contiene el menor contenido en Nb, S_{BET} decrece ligeramente (8-15% descenso), mientras que, para los dos con mayor contenido en Nb, S_{BET} aumenta en un rango 2-7%. Esto indica que el dopaje con Nb es favorecedor para mejorar las características texturales de los sólidos reducidos. Lo que sí se observa con mayor notoriedad es que el diámetro medio de poro aumenta ligeramente para los sólidos reducidos.

El hecho de que no se modifican significativamente las S_{BET} de los sólidos al ser reducidos se explica porque previamente, para la formación de la espinela, la temperatura de calcinación ha sido mayor que para la reducción, es decir, no se produce sinterización del sólido, ya que previamente ha estado sometido a temperaturas más elevadas.

4.1.4. Reducibilidad

La reducibilidad y la especiación del níquel en los sólidos sintetizados se ha analizado mediante la reducción a temperatura programada con hidrógeno. En la Figura 11. Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno de los catalizadores sintetizados. se muestran los perfiles H_2 -TPR correspondientes a los catalizadores calcinados a 850 °C.

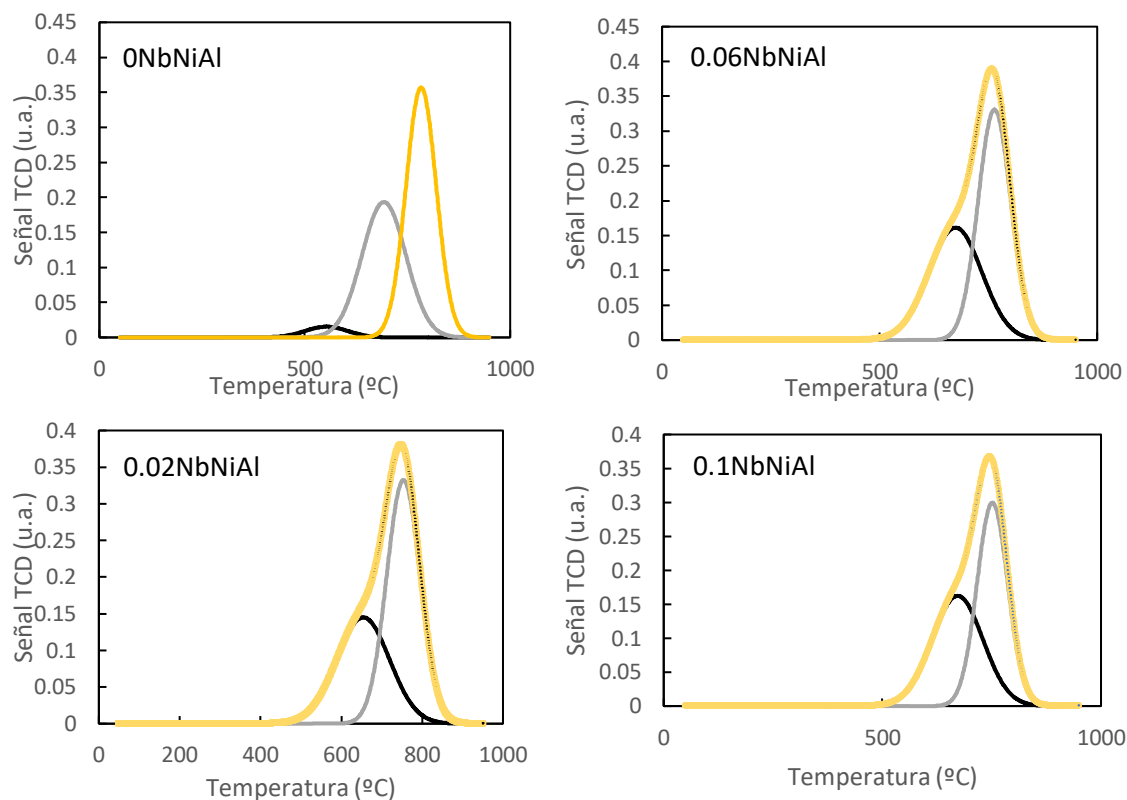


Figura 11. Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno de los catalizadores sintetizados.

En general, los cuatro sólidos presentan un consumo de hidrógeno continuado entre los 400 °C y los 900 °C. En vista de los perfiles obtenidos y basándose en la bibliografía (Morales-Marín y cols., 2019), se han deconvolucionado a tres picos, ubicándose el pico de mayor intensidad, para las tres muestras, alrededor de 750-780 °C.

Se ha realizado una deconvolución de tipo Gaussiana de los perfiles experimentales (empleando el software *Peakfit*) con el fin de identificar las especies de níquel reducibles y las interacciones de estas con sus alrededores. Los picos se han denominado, de menor a mayor temperatura, respectivamente: I, II y III. Cuanto menor es la temperatura de reducción, más fácilmente reducible es una especie, esto es, presenta menor interacción con los alrededores. No se aprecia consumo de hidrógeno a temperaturas inferiores a 400 °C por lo que se descarta la presencia de óxido de níquel subestequiométrico (Jiménez, 2015).

En la Tabla 5 se muestran los resultados cuantificados obtenidos a partir de H₂-TPR:

Tabla 5. Consumo de H₂, contenido de Ni y cantidad relativa de especies I, II y III.

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo de H₂</i> <i>(mmol H₂/g_{cat})</i>	<i>Ni (%)</i>	<i>I (%)</i>	<i>II (%)</i>	<i>III (%)</i>	<i>GR_{Ni}</i> <i>(%)</i>
0NbNiAl	5,51	32,3	3,2 (552)	42,7 (692)	54,1 (777)	63
0,02NbNiAl	5,04	29,3	0	40,5 (654)	59,5 (748)	70
0,06NbNiAl	4,98	28,9	0	44,1 (674)	55,9(757)	65
0,1NbNiAl	4,89	28,4	0	47,2 (672)	52,8 (745)	73

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

GR_{Ni}: grado de reducción del Ni

De acuerdo a la bibliografía, el óxido de niobio (Nb₂O₅) se reduce a temperaturas superiores a 850 °C (F. Leal y cols., 2019). Por tanto, en vista del intervalo de temperaturas relacionados con el consumo de hidrógeno, se puede suponer que, en estos sólidos, las especies de Nb^{III} no se reducen, por lo que el consumo de H₂ se debe, exclusivamente, a las especies oxidadas de níquel. En cuanto al consumo total de hidrógeno, éste disminuye a medida que aumenta el contenido de Nb. En todos los sólidos, el consumo total equivale a la reducción del 100% de las especies de Ni (dentro del error experimental).

El pico de menor temperatura (pico I) aparece solamente en el sólido sin dopar, y corresponde a la reducción de NiO libre en la superficie del sólido, sin interacción apreciable con los alrededores y, por tanto, fácilmente reducible, con la siguiente estequiometría: NiO + H₂ → Ni⁰ + H₂O. Una vez cuantificado el consumo de hidrógeno de este pico, se ha llegado a determinar que representa el 3,2% del total de especies de níquel en el catalizador sin dopar, y no aparece en los sólidos dopados con Nb.

Por otro lado, el pico II, que presentan todos los sólidos, corresponde con los picos de reducción a temperaturas intermedias (650-700 °C) y se atribuye a la presencia de especies de Ni²⁺ en fuerte interacción con los alrededores o incluso, en forma de espinela de níquel subestequiométrica. La fracción de estas especies de Ni²⁺ representan entre el 42,7% (0NbNiAl), disminuyen ligeramente hasta 40,5% para el sólido con menor contenido en Nb, y aumentan, nuevamente, para los mayores contenidos en Nb, hasta un máximo del 47,2% (0,1NbNiAl) del total de níquel. Con el dopaje con Nb, la temperatura de este pico disminuye entre 20-40 °C con respecto al sólido sin dopar, lo que sugiere una menor interacción Ni-Al debido a la presencia de Nb.

Finalmente, el pico a alta temperatura (pico III), entre 745-780 °C, se relaciona con las especies de Ni²⁺ de la espinela estequiométrica, de muy difícil reducción debido a la fuerte interacción Ni-Al y, en este caso, Ni-Al y Ni-Nb, cuya estequiometría es: NiAl₂O₄ + H₂ → Ni⁰ + Al₂O₃ + H₂O. Esta especie de Ni²⁺ representa más del 50% de todas las especies de níquel para todos los sólidos. Como ocurre con el pico II, la temperatura de este pico disminuye con el dopaje con Nb.

Según la bibliografía, la reducción del NiO del tipo I genera partículas de Ni metálico de gran tamaño (Zhang y cols., 2005). Sin embargo, el catalizador 0NbNiAl presenta el menor tamaño medio del cristalito de Ni⁰ (Tabla 3). Esta contradicción podría deberse a que las partículas de Ni metálico en la superficie forman aglomerados con varios cristalitos. El empleo de otras técnicas para determina su tamaño, tal como la microscopia, podrían aclarar las razones de tal comportamiento.

El contenido en Ni de cada sólido se ha calculado mediante el consumo total de H₂ obtenido en H₂-TPR, asumiendo una relación H₂:Ni de 1:1 (independientemente de la especie de níquel), el cual coincide (dentro de un margen de error) con los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X (XRF), asumiendo que el Nb no se reduce.

Por otra parte, el grado de reducción del níquel se ha calculado integrando los resultados del perfil de H₂-TPR hasta 750 °C, temperatura a la que se reduce en el reactor. Los resultados se recogen en la Tabla 5. La presencia de Nb favorece la reducibilidad del níquel, como también se observa en los perfiles de reducibilidad, donde los picos se desplazan a menor temperatura al introducir Nb. Esto sugiere que con el Nb, se debilita la interacción Ni-Al.

4.1.5. Acidez superficial

Tal y como se ha comentado, se ha analizado la acidez superficial de los sólidos reducidos, para asemejar las condiciones de reacción. En primer lugar, se ha cuantificado la cantidad de centros ácidos, mediante la quimisorción por pulsos, y posteriormente, se ha determinado la fortaleza de los centros mediante el análisis de desorción a temperatura programada. A continuación, se presentan y discuten los resultados.

Tabla 6. Resultados de la quimisorción y posterior TPD de NH₃.

Catalizador	Densidad ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{m}^2$)	%D	%M	%F
0NbNiAl	2,3	21	57	22
0,02NbNiAl	2,2	10	39	52
0,06NbNiAl	2,3	22	36	43
0,1NbNiAl	2,1	17	44	39

D: fuerza débil; M: fuerza media; F: fuertes.

La reacción HDO de glicerol requiere de centros ácidos para favorecer la deshidratación de los compuestos intermedios. En la Tabla 6 se recogen los resultados de la quimisorción de NH₃, en forma de densidad de centros ácidos, para lo que se ha usado S_{BET} de los sólidos reducidos, así como la distribución de su fuerza.

Tal y como se puede observar, la densidad de centros ácidos apenas varía con el dopaje con Nb. Este resultado es totalmente inesperado, por cuanto el Nb, al menos como Nb₂O₅, es de naturaleza fuertemente ácida (F. Leal y cols., 2019). Este hecho se explica porque el niobio no está expuesto como tal, sino formando una espinela, por lo que la acidez se asemeja a esta fase. En todo caso, en el catalizador con mayor carga de Nb la densidad de centros ácidos es la más baja de todos los sólidos.

Como se observa en los perfiles de desorción (Figura 12) el amoníaco se desorbe en forma de múltiples picos que abarcan un amplio intervalo de temperaturas (100-600 °C), indicativo de la existencia de centros ácidos de distinta fuerza. El análisis de los resultados se ha realizado tras la deconvolución de los perfiles de desorción utilizando picos de tipo Gaussiano. Los intervalos de temperatura utilizados para la distribución de los centros ácidos se han determinado así: centros débiles, hasta 150 °C; centros de fuerza media entre 150-300 °C; y centros fuertes, para temperaturas de desorción por encima de 300 °C. La característica más importante con la adición de Nb es que la contribución de los centros fuertes aumenta, principalmente a costa de los centros de fuerza intermedia.

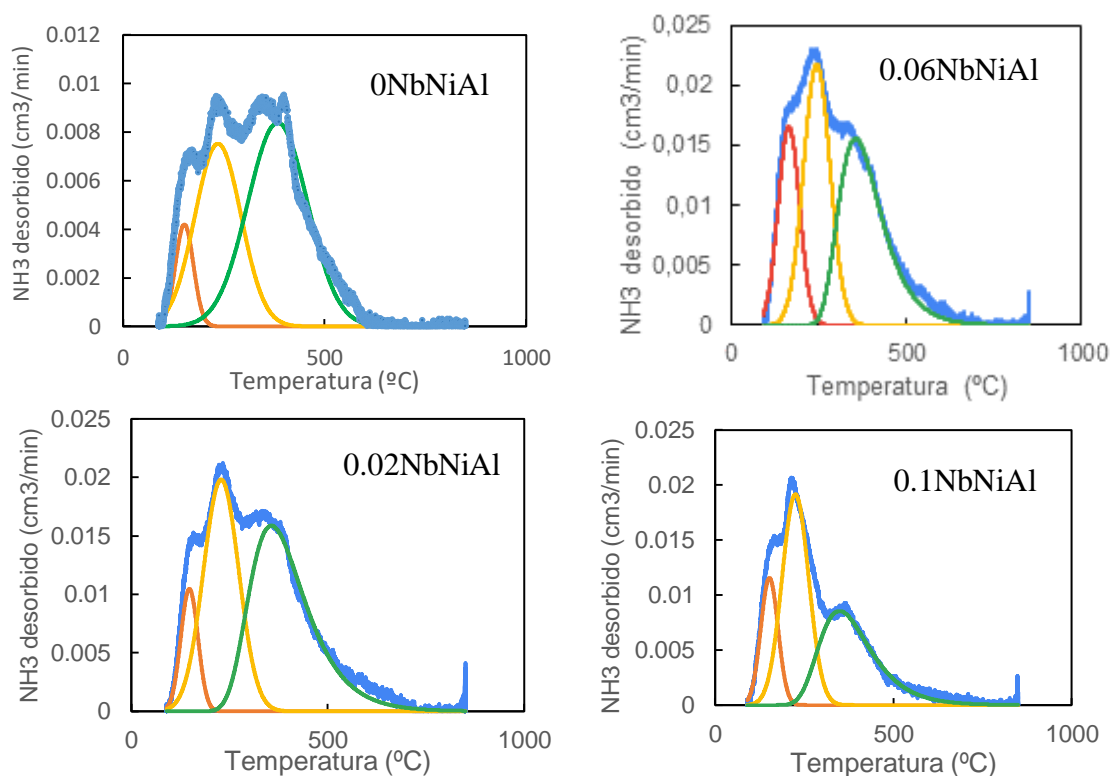


Figura 12. Perfiles de NH_3 -TPD para sólidos previamente reducidos a 750 °C durante 1 h.

4.1.6. Superficie metálica

La generación del hidrógeno, necesaria para la posterior hidrogenólisis de glicerol y otras moléculas intermedias, requiere de centros metálicos. Éstos se han caracterizado mediante quimisorción de hidrógeno con el objetivo de analizar la superficie metálica accesible. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 13, mientras en la Tabla 7 se recogen los resultados más característicos.

Las dos isothermas de adsorción (total y reversible) presentan una forma del tipo Langmuir, tipo I (de monocapa) según la clasificación de la IUPAC. La cantidad de H_2 quimisorbido se ha estimado mediante la diferencia de las ordenadas de ambos en el origen. Esta cantidad corresponde a la necesaria para formar una monocapa de hidrógeno que cubre el níquel metálico, ya que solo se quimisorbe en él.

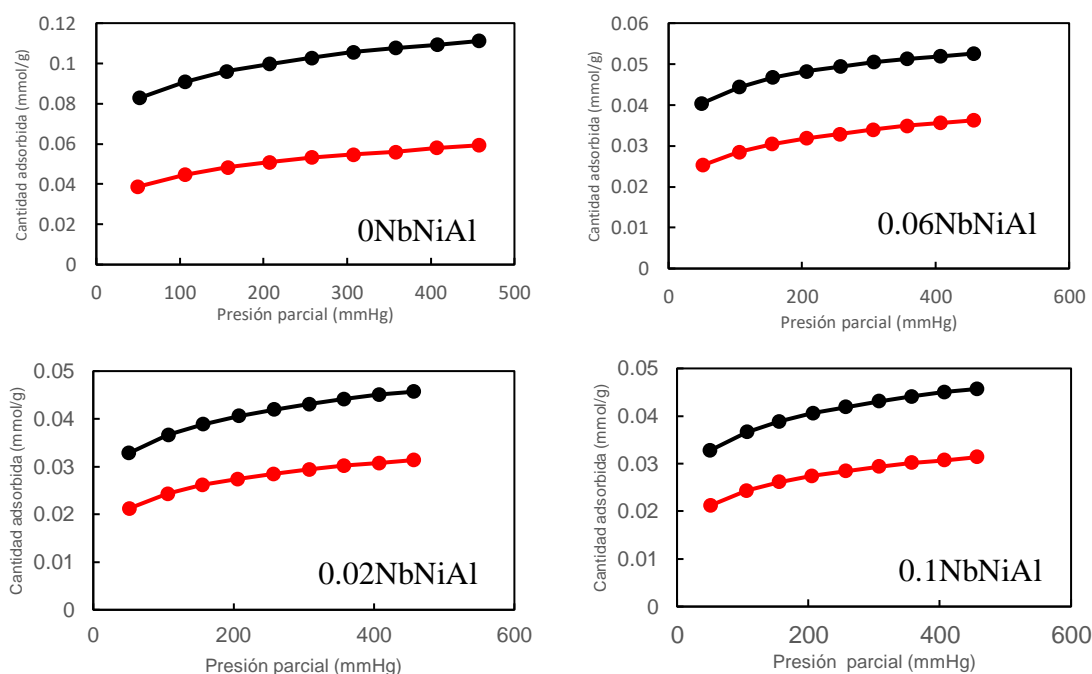


Figura 13. Hidrógeno total (negro) y fisisorbido (rojo) para los catalizadores.

Tal y como se puede observar, el catalizador referencia sin niobio posee la mayor cantidad de superficie metálica accesible, la cual disminuye según aumenta la cantidad de niobio. Este descenso es paralelo al aumento en el contenido en Nb. Así, al pasar del catalizador 0NbNiAl al catalizador 0.1NbNiAl, descenso 4 veces el número de átomos de níquel metálico accesible a los reactivos. Como consecuencia directa de ello, se puede razonar que el método empleado en la síntesis de los catalizadores interfiere con la superficie metálica haciendo que una menor parte de ella sea accesible, debido a una hipotética interacción entre el niobio y el níquel que impida la actividad del metal. Además, este resultado está en disonancia con el mayor grado de reducibilidad para los catalizadores dopados con Nb. Sin embargo, si se consideran los tamaños de cristalito de Ni metálico, obtenidos por XRD, donde los sólidos dopados con Nb presentan mayores tamaños, se puede intuir que la menor cantidad de átomos de níquel accesible se debe a su mayor tamaño. A pesar de ello, este aumento en el diámetro de las partículas de níquel no debería

ser suficiente para justificar la diferencia que se encuentra en la superficie metálica accesible.

Tabla 7. Resultados de la quimisorción de hidrógeno, superficie metálica accesible.

Catalizador	Ni ⁰ accesible (at _{Ni⁰} /g _{cat})	S _{Ni⁰} (m ² _{Ni⁰} /g _{cat})
0NbNiAl	2,83·10 ¹⁹	3,7
0,02NbNiAl	2,00·10 ¹⁹	2,6
0,06NbNiAl	9,43·10 ¹⁸	1,2
0,1NbNiAl	6,96·10 ¹⁸	0,9

4.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas en la hidroxigenación (HDO) de glicerol mediante hidrógeno generado *in situ* para los catalizadores xNbNiAl se han realizado con los catalizadores reducidos a 750 °C. Como en el proceso de carga del reactor el níquel se oxida por contacto con la atmósfera, una vez cargado el catalizador se ha realizado una reducción previa a 350 °C durante 1 h. Las condiciones de operación han sido 235 °C y 35 bar, presurizado con inerte (He). Con una frecuencia de 1 h se ha extraído una parte alícuota de muestra líquida que se ha analizado mediante UHPLC, TOC y GC-FID. La duración total de las reacciones ha sido de 5 h. La alimentación ha consistido en 150 mL de una mezcla de glicerol y agua, con un 10% en peso del alcohol. Los resultados se recogen en la Figura 14.

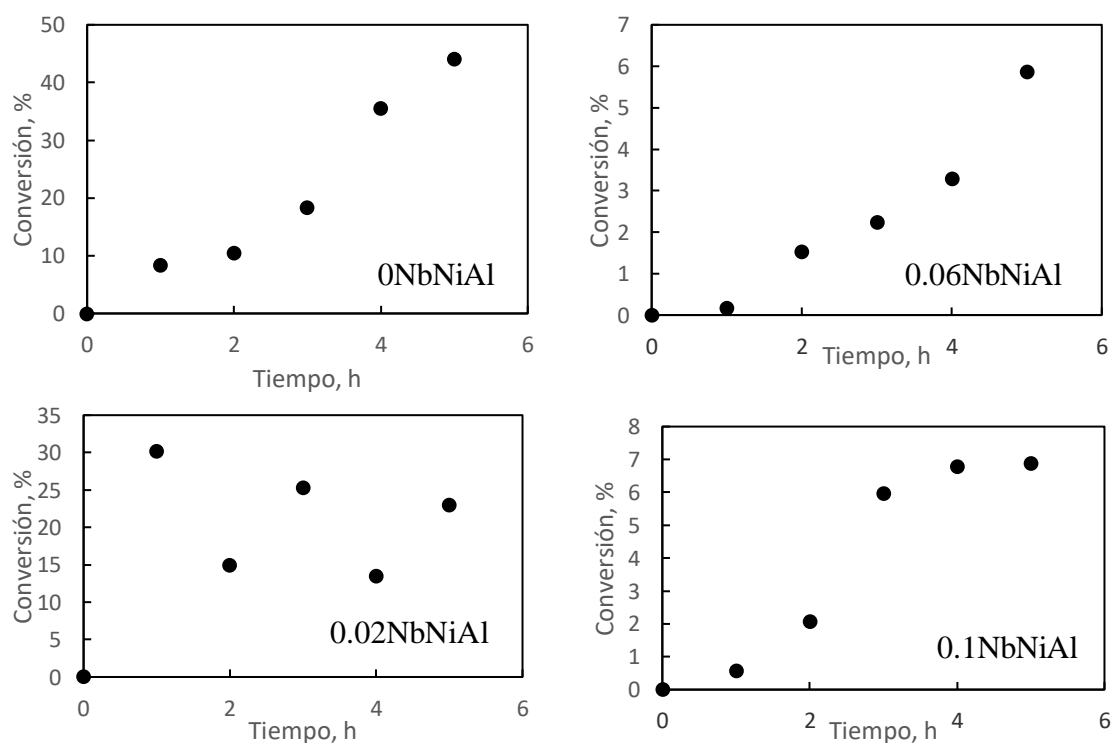


Figura 14. Resultados de la actividad de los catalizadores.

Las conversiones de glicerol resultantes para los catalizadores dopados con niobio son significativamente menores que la conversión obtenida con el catalizador sin dopar. Observando estos resultados se puede concluir un efecto inhibitor del niobio sobre la conversión del glicerol mediante catalizadores de níquel alúmina, al menos para este tipo de preparación.

En vista de estos resultados inesperados, se procedió a la búsqueda de otras formas de preparación que dieran mayor actividad. Finalmente, se sintetizaron los catalizadores NbNiAl-CI y NbNiAl-IS que pudieron ser probados en el HDO de glicerol, en reactor continuo. En la Figura 15 se muestra cómo varía la conversión de glicerol durante 3 h de duración del experimento.

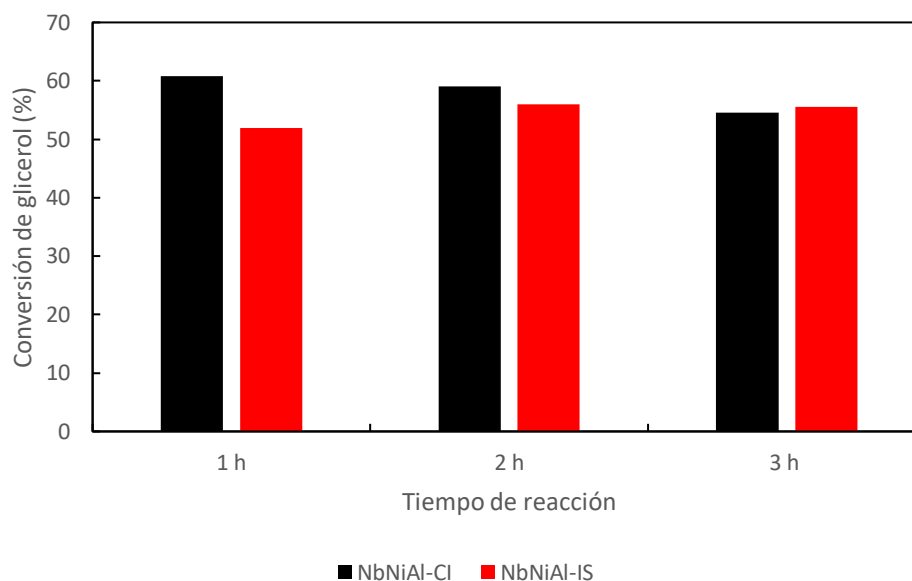


Figura 15. Conversión de glicerol con los catalizadores NbNiAl-CI y NbNiAl-IS en reactor continuo.

A diferencia de las otras preparaciones, estos dos catalizadores han mostrado una alta actividad para la conversión de glicerol que, además, se mantiene bastante estable durante las 3 h de operación. Especialmente para el catalizador NbNiAl-IS. A diferencia de las otras preparaciones, en este caso el Ni, una vez reducido, es mucho más activo.

En cuanto a los productos líquidos obtenidos, el mayoritario es el propilenglicol, seguido del etanol, la hidroxiacetona y el etilenglicol. Se producen otros compuestos identificados, más minoritarios. En la Figura 16 se muestra la selectividad, en base al C, de los tres principales productos líquidos.

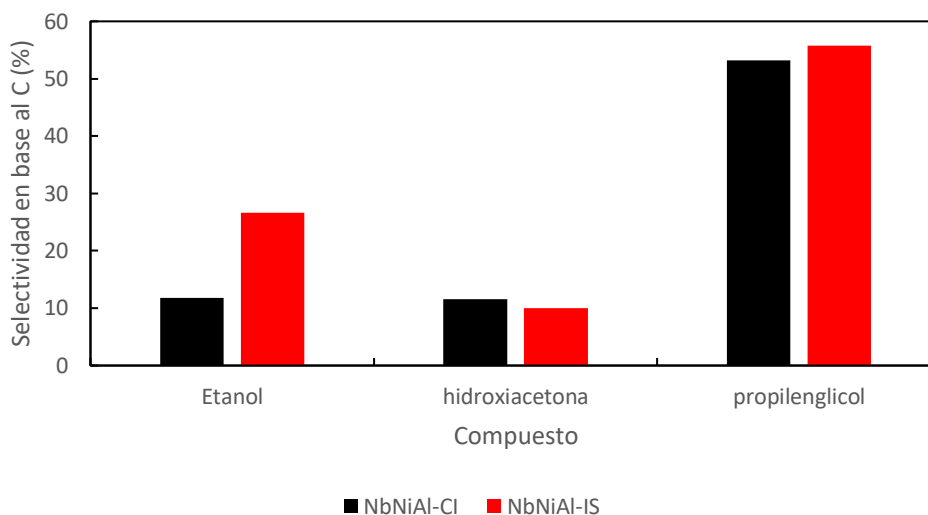


Figura 16. Selectividad (en base a C) de los principales productos líquidos.

Como se puede apreciar, ambos catalizadores producen principalmente propilenglicol, que es un producto parcialmente desoxigenado (relación O/C = 2/3 vs 1 en el caso del glicerol). Para ello, ha sido necesario la hidrogenación de la hidroxiacetona (tercer producto mayoritario, y también parcialmente desoxigenado, con O/H=2/3). La hidroxiacetona se produce por la deshidratación del glicerol en los centros ácidos que aporta el Nb. El segundo producto mayoritario también está parcialmente desoxigenado, ya que O/H=1/2. Sin embargo, este producto no es tan deseable por haber disminuido el número de carbonos.

En definitiva, los dos catalizadores donde el Ni no se ha introducido en la estructura de la alúmina son mucho más eficaces para la producción de H₂ mediante APR, y su posterior utilización en la hidrogenación, como lo demuestra la alta selectividad a propilenglicol.

5. CONCLUSIONES

Con el objetivo último de posibilitar vías de valorización del glicerol y facilitar la transición de la refinería a la biorrefinería, en este Trabajo de Fin de Grado se ha analizado la posibilidad y los beneficios de dopar catalizadores NiAl_2O_4 con Nb, modificando su acidez. También se ha estudiado cómo afecta a la actividad la forma de introducción del Nb y del níquel. Un aumento en la acidez del catalizador bifuncional promete una mayor conversión a productos líquidos por la promoción de la deshidratación hacia productos líquidos de alto valor añadido. El precursor catalítico NiAl_2O_4 presenta de por sí oportunidades importantes para la viabilidad del proceso de HDO debido a su rendimiento y bajo coste, por lo que mejoras en su estructura y rendimiento podrían suponer dar un paso más cerca hacia la sostenibilidad ambiental.

En primera instancia, se han sintetizado mediante el método Sol-Gel cuatro catalizadores de espinela de aluminato de níquel; tres de los cuales han sido dopados con diferentes cantidades de niobio (0.02NbNiAl, 0.06NbNiAl y 0.1NbNiAl), y uno de ellos que no ha sido dopado para utilizarlo como referencia. Estos sólidos han sido caracterizados, tanto calcinados (a 850 °C durante 4 h), como tras ser reducidos a 750 °C, 1 h, para determinar su composición química, su estructura cristalina y fases presentes, sus propiedades texturales, su reducibilidad, su acidez superficial y su superficie metálica accesible. Además, se han preparado otros dos catalizadores (NbNiAl-CI y NbNiAl-IS) para estudiar el efecto de la forma de introducción del Nb y del Ni. En base a estos análisis, se han establecido las siguientes conclusiones:

1. El análisis químico ha corroborado que la composición química de los catalizadores másicos se ha ajustado a los valores deseados.
2. El análisis XRD ha posibilitado confirmar la formación de espinela de aluminato de níquel y níquel metálico en los catalizadores reducidos. Además, ha expuesto el efecto del dopaje de niobio en el tamaño de partícula de la espinela, el parámetro de red, distribución octaédrica y tetraédrica, y tamaño de partícula del níquel metálico.
3. El dopaje de niobio favorece ligeramente las propiedades texturales de los sólidos reducidos, a pesar de disminuir la superficie específica en el caso de los calcinados.
4. El dopaje de niobio debilita la interacción Ni-Al y favorece la reducibilidad de los catalizadores con mayor cantidad de niobio
5. El estudio de la acidez nos indica que inesperadamente, la densidad de centros ácidos apenas a variado con el dopaje de niobio. Pero la participación de los centros catalogados como fuertes es mayor para los catalizadores dopados.
6. La quimisorción de hidrógeno ha indicado un significativo descenso de la superficie metálica accesible de los catalizadores dopados con niobio.

Por otra parte, se ha analizado la actividad de los catalizadores primeramente observando su conversión en un reactor discontinuo y se ha observado una importante disminución en el rendimiento de los catalizadores másicos dopados con niobio. Habiendo analizado las propiedades de los catalizadores previamente, se ha establecido la hipótesis de que el método de Sol-Gel elegido para la síntesis de los catalizadores ha podido promover una interacción entre el niobio y el níquel dentro de la estructura que dificulte la accesibilidad a los centros metálicos y por ende, inhiba la conversión del glicerol. Esta hipótesis se ha respaldado en el

descenso de la superficie metálica accesible observado. Por ello y con el objetivo de conocer si el descenso en la conversión ha sido causado por el dopaje de niobio o por el método de síntesis; se han sintetizado dos catalizadores mediante impregnación: NbNiAl-CI (coimpregnación) y NbNiAl-IS (impregnación sucesiva).

A pesar de no haber analizado las características físico-químicas de estos catalizadores, se ha puesto a prueba su actividad en un reactor continuo y se ha conseguido una alta conversión del glicerol que se ha mantenido relativamente estable con el tiempo para los dos catalizadores. Este aumento en la conversión ha confirmado la hipótesis de que el descenso en la conversión se debe a la interacción entre níquel y el niobio al introducirlos dentro de la espinela, y no al dopaje de niobio. Cabe mencionar que el producto mayoritario en estas reacciones ha sido el propilenglicol, de alto valor comercial. En definitiva, los dos catalizadores donde el Ni no se ha introducido en la estructura de la alúmina son mucho más eficaces para la producción de H₂ mediante APR, y su posterior utilización en la hidrogenación, como lo demuestra la alta selectividad a propilenglicol.

Para finalizar, cabe mencionar que se necesita de más investigación para poder optimizar parámetros como el %Ni y la relación Nb/Ni, con el objetivo de encontrar el balance adecuado entre los centros metálicos y ácidos; y así conseguir un rendimiento óptimo. Tal y como se ha concluido en este Trabajo de Fin de Grado, estos trabajos deberán enfocar sus preparaciones impregnando el níquel y el niobio sobre el soporte, y no introduciéndolo de forma másica.

6. NOMENCLATURA

6.1. ACRÓNIMOS Y VARIABLES

%D	Porcentaje de centros ácidos débiles
%F	Porcentaje de centros ácidos fuertes
%M	Porcentaje de centros ácidos medios
# C_i	Número de átomos de carbono de la molécula i
a	Parámetro de red
A_{at}	Área atómica del níquel metálico, nm ² /átomo
b	Factor estequiométrico
$C_{glicerol}$	Concentración de glicerol, mol/L
d	Distancia interplanar
$d_{espinela}$	Diámetro de la espinela, nm
d_{Ni^0}	Diámetro del níquel metálico, nm
F_i	Flujo molar del compuesto i, mol/h
g_{cat}	Masa de catalizador, g
GR _{Ni}	Grado de reducción del níquel, %
h	Parámetros de Miller
k	Parámetros de Miller
l	Parámetros de Miller
Me _o	Ni y niobio situados en forma octaédrica
Me _T	Ni y niobio situados en forma tetraédrica
$n_{H_2,quim}$	Moles de hidrógeno quimisorbidos, mol
N_A	Número de Avogadro, atomos/mol
S_{Ni^0}	Superficie de níquel metálico accesible, m ² _{Ni⁰} /g _{cat}
S_{Ni}	Superficie metálica accesible, m ² Ni/
$S_{C,i}$	Selectividad del compuesto i, %
$X_{glicerol}$	Conversión de glicerol, %

6.2. LETRAS GRIEGAS

β_{ins}	Anchura a media altura intrínseca
β_{obs}	Achura a media altura experimental observada
θ	ángulo de difracción
λ	Longitud de onda
τ	Tamaño del cristal

7. BIBLIOGRAFÍA

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

Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., & Navarrete, B., 2017 Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: a critical review. Recuperado el 11 de julio de 2021 de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>.

Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A., 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1), 171-186. Recuperado el 10 de julio de 2021 de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>

Domínguez-Barroso, V., Herrera, C., Larrubia, M. Á, & Alemany, L. J., 2019. Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons. *Fuel Processing Technology*, 190, 21-28. Recuperado el 11 de julio de 2021 de : <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.011>

Dr. Farahani, M., Dr. Venkata D. B. C., D., & Prof. Holger, B. F., 2018. Oxidative Dehydrogenation of n-Octane over Niobium-Doped NiAl₂O₄: An Example of Beneficial Coking in Catalysis over Spinel. Recuperado 11 de julio de 2021, de Chemistry europe website: <https://doi.org/10.1002/cctc.201701940>

Dr. Farahani, M., Dr. Venkata D. B. C., D., & Prof. Holger, B. F., 2018. Oxidative Dehydrogenation of n-Octane over Niobium-Doped NiAl₂O₄: An Example of Beneficial Coking in Catalysis over Spinel. Recuperado 11 de julio de 2021, de Chemistry europe website: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201701940>

Elias, I., 2019. Atomic order, electronic structure and thermodynamic stability of nickel aluminate. *Physical Chemistry Chemical Physics (RSC Publishing)*. Recuperado el 9 de julio de 2021 de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/CP/C9CP04325J>

Eshghi, J., Haghghi, M. and Mehdi, S., 2019. Sol-gel synthesis of Co-W promoted NiAl₂O₄ spinel nanocatalyst used in combined reforming of methane: Influence of tungsten content on catalytic activity and stability. 45(4):4596-4608. Recuperado el 19 de julio de 2021 de https://www.researchgate.net/publication/329120444_Sol-Gel_Synthesis_of_Co-W_Promoted_NiAl2O4_Spinel_Nanocatalyst_Used_in_Combined_Reforming_of_Methane_Influence_of_Tungsten_Content_on_Catalytic_Activity_and_Stability

Gholami, Z., Abdullah, A. Z., & Lee, K. T., 2014. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 327–341. Recuperado el 11 de julio de 2021 de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.092>

Glauco F. Leal, Lima, S., Graca, I., Aprigio S. Curvelo, A., B. Rodella, C., & Rinaldi, R., 2019. Design of Nickel Supported on Water-Tolerant Nb₂O₅ Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining. Recuperado 11 de julio de 2021: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.007>

Harun, N., Zainal, S., Uyi, O., Taufiq-Yap, Y. and Tazil, M., 2019. Hydrogen production from glycerol dry reforming over Ag-promoted Ni/Al₂O₃. Recuperado el 15 de julio de 2021: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1645762>

M.J. Gilkey, B. Xu, Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading, ACS Catal. 6(3), 2016 1420-1436

Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A., 2018. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 88, 109–122. Recuperado 11 de julio de 2021: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>

Morales-Marín, A., Ayastuy, J. L., Iriarte-Velasco, U., & Gutiérrez-Ortiz, M. A., 2019. Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. Applied Catalysis B: Environmental, 244, 931-945. Recuperado 10 de julio de 2021: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.020>

Nichele, V., Signoretto, M., Menegazzo, F., Gallo, A., Dal Santo, V., Cruciani, G., & Cerrato, G., 2012. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of ni supported catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 111-112, 225-232. Recuperado 5 de julio de 2021: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.003>

Pinheiro, R. S. 2011. Processos de inovação tecnológica para a glicerina produzida no processo de obtenção de biodiesel no Brasil. Recuperado 7 de julio de 2021: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3663/3552.pdf?sequence=1>

Raso, R., García, I., Ruiz, J., Oliva, M. and Arauzo, J., 2021. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition.

Shokrollahi, M., Banin, O., Saharei, A., Aissaoui, M. and Iliuta, M., 2020. A novel synthesis of NiAl₂O₄ spinel from a Ni-Al mixed-metal alkoxide as a highly efficient catalyst for hydrogen production by glycerol steam reforming.

Thommes, M., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). De Gruyter. Recuperado 11 de julio de 2021: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>