

Clara Ángela Jarauta Córdoba

Obtención de líquidos valiosos mediante hidrogenólisis de glicerina

Director/es

García Nieto, Lucía
Ruiz Palacín, Joaquín

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**OBTENCIÓN DE LÍQUIDOS VALIOSOS MEDIANTE
HIDROGENÓLISIS DE GLICERINA**

Autor

Clara Ángela Jarauta Córdoba

Director/es

García Nieto, Lucía
Ruiz Palacín, Joaquín

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2019



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



GPT
Thermo-Chemical
Processes Group
Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

OBTENCIÓN DE LÍQUIDOS VALIOSOS MEDIANTE HIDROGENÓLISIS DE GLICERINA

PRODUCTION OF VALUE-ADDED LIQUIDS THROUGH HYDROGENOLYSIS OF GLYCEROL

Tesis Doctoral presentada para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad de Zaragoza con Mención en Doctorado Internacional.

Doctoral Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy with International Mention at the University of Zaragoza

Autor/ Author

Clara Á. Jarauta Córdoba

Directores/ Supervisors

Dra. Lucía García Nieto

Dr. Joaquín Ruíz Palacín

Zaragoza, 2019



‘First principle: never to let one’s self be beaten down by persons or events’

Marie Curie

*‘Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden geformt,
sondern durch Arbeit und eigene Leistung‘*

Albert Einstein

Agradecimientos

Parecía imposible, pero heos aquí, al final de un largo camino. Las experiencias siempre están marcadas por las personas que las rodean y puedo decir con alegría, que durante estos años me he encontrado con gente excelente y de una gran calidad humana. Por ello, quiero aprovechar este espacio para dedicar unas palabras a todas ellas que, de una manera u otra, han estado presentes durante esta etapa de mi vida.

La realización de esta Tesis Doctoral no hubiera sido posible sin la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto de investigación ENE2013-41523-R y de la Agencia Estatal de Investigación a través del proyecto AEI/FEDER, UE, Proyecto CTQ2017-86893-R. Así como del contrato predoctoral (BES-2014-069165) y ayudas para estancias breves de investigación (EEBB-I-16-11618, EEBB-I-17-12582 y EEBB-I-18-13017). Quiero agradecer también a los compañeros del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, a los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) y al Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), por la realización de numerosos análisis a lo largo de estos años.

En primer lugar, quiero darles las gracias a mis directores de Tesis, a la Dra. Lucía García y al Dr. Joaquín Ruiz. Muchas gracias por estos cuatro años de trabajo, aprendizaje y confianza, y por dejar que me adentrara en el profundo mundo de la catálisis. También he de agradecer al Dr. José Luis Sánchez, que junto con Lucía, me dieron la oportunidad de realizar la tesis doctoral en el Grupo de Procesos Termoquímicos.

No puedo olvidarme de quienes me descubrieron el mundo de la investigación y sin los que, probablemente, hoy no estaría escribiendo estas líneas: el Dr. Jesús Arauzo y el Dr. Javier Remón. Jesús, mil gracias por confiar en mí allá por el año 2013 y seguir haciéndolo a día de hoy; gracias por estar ahí siempre que lo necesito con una sonrisa. Javi, quién iba a decir que pasaría de ser tu *minion* a tu compañera de despacho! Muchas gracias por todas las risas, la ayuda prestada y el conocimiento transmitido en este tiempo. La saga del APR continúa!

Quiero agradecer a todos los miembros de la pequeña gran familia que es el GPT, que de una forma u otra, han estado presentes en estos años: profesores, doctorandos, estudiantes, técnicos de laboratorio, estudiantes de estancia. Gracias a todos por estar ahí cuando os he necesitado y por los buenos momentos de laboratorio. Me gustaría hacer especial mención a los técnicos de laboratorio, que tanta ayuda prestan a todos: Olga y José Antonio. Muchas gracias por vuestro trabajo y por amenizar los largos días de experimentación en las naves.

Unas líneas tienen que ir dedicadas expresamente a dos personas, sin las cuales estos años se hubieran hecho mucho más difíciles. Mis compañeras de despacho, las locas del “*From lost to the towers*”, dos pedazo de mujeres: Cris y Nadia. Cris, gracias por todo lo que nos has enseñado, por todos los buenos momentos que hemos disfrutado juntas y sé que seguiremos disfrutando. Nadia, amiga, confidente y compañera de docto-viaje desde el principio y hasta el final. Sin duda alguna, ellas han sido uno de los regalos que me ha dado la tesis, gracias por sacarte siempre una sonrisa y por haber formado parte de uno de los momentos más importantes de mi vida. Por supuesto, quiero recordar a Lucía, nuestra Luci. Muchas gracias por tantos buenos ratos y esa alegría que desprendes siempre. También quiero dedicarle unas palabras de

cariño a quien toma el testigo de mi trabajo, Raquel. No pierdas nunca esa dulzura que te caracteriza, sé que conseguirás todo lo que te propongas y te deseo el mayor de los éxitos.

He sido tremendamente afortunada por poder realizar varias estancias de investigación. En primer lugar, quiero agradecer al *Professor Johannes Lercher* por aceptarme en su departamento en la *Technische Universität München* como a una estudiante más, por su amabilidad y sus tremendos conocimientos. Gracias a él, he podido conocer a personas increíbles, excelentes investigadores y compañeros. Mil gracias a todos ellos, porque todos me ayudaron de una manera u otra. Especial mención para Andi y Niklas, mis dos bávaros favoritos, y para Saros y Takayoshi, por todos los buenos momentos. Sé que volveremos a vernos! Mil gracias también a la que fue mi compañera de piso en Munich, Anne. “*Dahoam is dahoam*”.

En el último tramo de mi tesis tomé la decisión de realizar una tercera estancia en Bilbao, en la UPV/EHU, y creo que ahora mismo no podría imaginarme una decisión mejor. Mil gracias al Catedrático Pedro Luis Arias por permitirme disfrutar de cuatro meses con ellos. Millones de gracias al Dr. Iñaki Gandarias por todo el trabajo y conocimientos, por ese entusiasmo que transmite y por hacerme sentir como en casa. Muchas gracias también al Dr. Iker Aguirrezabal. Nunca podré terminar de agradecer lo bien que me trataron desde el primer momento. Todo esto no hubiera sido así de no ser por los excelentes compañeros con los que compartí mi estancia, especialmente mis compañeros de “la sala”: Alberto, Mikel, Jon, María, Nere, Jess, Juan Luis, Naia y David. Sé que me llevo un puñado de amigos de los de verdad. Tengo que hacer especial mención a los que fueron, y siguen siendo, mis compañeros de “batalla”, mis amigos, mis confidentes: Alberto y Mikel. No puedo imaginarme esos cuatro meses sin vosotros, sin esas cañitas *after-work*, esos Marianitos en el Martzana, las tardes que se alargaban hasta las noches. Millones de gracias!

Aunque en estos años me he encontrado con muchas personas nuevas en mi vida, no puedo olvidarme de aquellas que siempre han estado y seguirán estando ahí. En primer lugar, tengo que darles las gracias a mis amigas, Silvia, Helena, Ester, Elena y Marta, por escucharme y ser mi desahogo, aún cuando sabía que tal vez no entendían ni una palabra de lo que les estaba contando. No puedo olvidarme de mis compañeros de carrera, que también han sido partícipes de los buenos y no tan buenos momentos que trae consigo la tesis, así como el resto de mis amigos “*Golpeadores*” y “*Don Perro*”, que tan buenos ratos me han regalado.

Para aquellos que nunca fallan, los que siempre están ahí para tenderte la mano, escucharte, aconsejarte y ayudarte a levantar cuando más falta te hace: la familia. Nunca podré terminar de agradecer el tremendo apoyo que me han dado todos y cada uno de ellos, especialmente, mis padres y mi hermano. Mil gracias papás por darnos la educación que nos distéis; por inculcarnos que con trabajo, humildad, esfuerzo y tesón, todo se consigue, por enseñarnos a no rendirnos nunca y a ser pacientes. Sin duda, una gran parte de este trabajo y de todo lo que pueda llegar a conseguir en mi vida, se debe a vosotros. También quiero dedicarles unas palabras a aquellos que hoy no pueden estar aquí, pero que siempre me acompañarán allá a donde vaya y sé que hoy estarían orgullosos. Este trabajo va por vosotros: Manuela, Ángel y Jorge.

Me gusta dejar lo mejor para el final. Quiero dedicarles unas palabras a la persona con la que comparto mi día a día, los buenos y los no tan buenos momentos, mi compañero de vida, mi marido: Abel. Me faltan líneas para expresarte lo agradecida que estoy por todo el apoyo

incondicional que me has brindado desde que nos conocimos. Has sobrevivido a un PFC y ahora a una tesis doctoral, lo cual ya indica de qué pasta estás hecho! Infinitas gracias por tu ayuda, tus consejos, tu paciencia, tu cariño. Por animarme cada vez que algo se torcía y por hacerme reír hasta en los días más grises. Gracias por apoyarme siempre en mis decisiones y entenderlas, aunque ello implicara a veces estar separados temporalmente. Esta Tesis va por ti.

MUCHÍSIMAS GRACIAS A TODOS!!

VIELEN DANK AN ALLE!!

THANK YOU ALL!!

ESKERRIK ASKO GUZTIOI!!

ขอบคุณมาก ๆ !!

ありがとうございました !!

ÍNDICE GENERAL (GENERAL INDEX)

CAPÍTULO 1: Introducción. (Introduction)

1.1. Introducción.....	9
1.2. Objetivos	12
1.3. Bibliografía.....	15

CAPÍTULO 2: Antecedentes. (State of the art)

2.1. Introducción.....	29
2.2. Biomasa y biocombustibles.....	32
2.2.1. Biomasa como fuente renovable de materia prima.....	32
2.2.2. Producción de biodiésel mediante transesterificación de triglicéridos.....	34
2.2.3. Purificación de la glicerina subproducto del biodiésel.....	35
2.3. Valorización de glicerina.....	36
2.4. Proceso de hidrogenólisis.....	39
2.4.1. Conversión de glicerina a productos químicos de valor añadido	39
2.4.1.1. Mecanismos de reacción.....	42
2.4.1.2. Glicerina a acetol	44
2.4.1.3. Glicerina a 1,2-propanodiol	45
2.4.1.4. Glicerina a 1,3-propanodiol	47
2.4.1.5. Glicerina a acroleína	49
2.4.1.6. Glicerina a etilenglicol.....	51
2.4.1.7. Glicerina a etanol.....	52
2.4.1.8. Glicerina a acetona.....	53
2.5. Bibliografía.....	55

CAPÍTULO 3: Metodología experimental. (Experimental methodology)

3.1. Introducción.....	77
3.2. Preparación de catalizadores	78
3.2.1. Método de impregnación.....	78
3.2.2. Método de coprecipitación	79

3.2.3. Método de intercambio iónico.....	79
3.3. Técnicas de caracterización.....	81
3.3.1. Espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).....	81
3.3.2. Difracción de rayos X (XRD).....	82
3.3.3. Espectroscopía Raman.....	83
3.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	84
3.3.5. Fisisorción de N ₂	85
3.3.6. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	87
3.3.7. Quimisorción de H ₂ /CO.....	88
3.3.8. Medidas de acidez.....	90
3.3.8.1. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	90
3.3.8.2. Espectroscopía infrarroja.....	91
3.3.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	94
3.3.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	95
3.4. Estudios de actividad catalítica.....	96
3.4.1. Instalaciones experimentales.....	96
3.4.1.1. Instalación continua – Universidad de Zaragoza.....	96
3.4.1.2. Instalación discontinua de seis reactores – UPV/EHU.....	98
3.4.1.3. Instalación discontinua – TUM.....	99
3.4.2. Variables y cálculos.....	102
3.5. Bibliografía.....	103

CAPÍTULO 4: Hidrogenólisis de glicerina mediante catalizadores Ni/CeO₂
(Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO₂ catalysts)

4.1. Introducción.....	115
4.2. Metodología experimental.....	117
4.2.1. Reactivos químicos.....	117
4.2.2. Preparación de soportes y catalizadores.....	117
4.2.3. Técnicas de caracterización empleadas.....	118
4.3. Resultados experimentales.....	120
4.3.1. Caracterización físico-química de soportes y catalizadores frescos y/o reducidos .	120
4.3.1.1. Propiedades texturales.....	120
4.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD).....	121
4.3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	124
4.3.1.4. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	131

4.3.1.5. Quimisorción de H ₂	135
4.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	137
4.3.1.7. Espectrometría de plasma (ICP-OES)	139
4.3.2. Actividad catalítica.....	140
4.3.2.1. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO ₂	140
4.3.2.2. Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico.....	144
4.3.2.3. Efecto de la carga metálica de Ni	148
4.3.3. Caracterización de los catalizadores tras los experimentos.....	151
4.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).....	151
4.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	153
4.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	155
4.3.3.4. Espectrometría de plasma ICP-OES	160
4.3.3.5. Análisis elemental (CHN).....	160
4.4. Conclusiones	162
4.5. Bibliografía.....	164

CAPÍTULO 5: Maximización de la obtención de líquidos valiosos, mediante catalizadores Ni/CeO₂ y NiCoAlMg. (Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO₂ and NiCoAlMg catalysts)

5.1. Introducción	179
5.2. Metodología experimental	181
5.2.1. Reactivos químicos.....	181
5.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	181
5.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	181
5.2.4. Condiciones experimentales.....	182
5.3. Resultados experimentales.....	184
5.3.1. Caracterización físico-química de soportes y catalizadores frescos y/o reducidos .	184
5.3.1.1. Propiedades texturales	184
5.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD).....	184
5.3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	186
5.3.1.4. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	188
5.3.1.5. Quimisorción de H ₂	190
5.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	190

5.3.1.7. Espectrometría de plasma (ICP-OES)	191
5.3.2. Actividad catalítica.....	192
5.3.2.1. Comparativa entre condiciones de operación 1 y 2	193
5.3.2.2. Influencia del volumen de lecho catalítico	196
5.3.2.3. Influencia de otras variables de operación: temperatura y presión.....	202
5.3.3. Caracterización de catalizadores tras la reacción	205
5.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).....	206
5.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	208
5.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	208
5.4. Conclusiones	209
5.5. Bibliografía.....	211

CAPÍTULO 6: Sistemas catalíticos Pt/WO_x-Al₂O₃ para la obtención selectiva de 1,3-propanodiol. (Catalytic systems Pt/WO_x-Al₂O₃ for the selective production of 1,3-propanediol)

6.1. Introducción	223
6.2. Metodología experimental.....	225
6.2.1. Reactivos químicos.....	225
6.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	225
6.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	227
6.3. Resultados experimentales	229
6.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores frescos.....	229
6.3.1.1. Espectrometría de plasma ICP-OES	229
6.3.1.2. Propiedades texturales	229
6.3.1.3. Quimisorción de CO	230
6.3.1.4. Espectroscopía Raman.....	231
6.3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	233
6.3.1.6. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	234
6.3.1.7. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	237
6.3.1.8. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (IR-Pyr).....	238
6.3.2. Actividad catalítica.....	241
6.3.2.1. Influencia del pH de impregnación del Pt.....	241
6.3.2.2. Influencia del pH de impregnación del W	244
6.3.2.3. Influencia del contenido en Pt.....	247

6.3.2.4. Evolución temporal de la conversión y selectividad a PDOs	248
6.3.2.5. Influencia del medio de reacción	250
6.3.2.6. Experimentos de valoración con moléculas básicas	252
6.3.2.7. Propuesta de mecanismo catalítico para los catalizadores PtW*Al.....	255
6.4. Conclusiones	258
6.5. Bibliografía.....	261

CAPÍTULO 7: Estudio preliminar para la obtención de líquidos valiosos mediante catalizadores Ni/zeolita. (Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts)

7.1. Introducción.....	275
7.2. Metodología experimental.....	277
7.2.1. Reactivos químicos.....	277
7.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	277
7.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	277
7.3. Resultados experimentales	279
7.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores frescos	279
7.3.1.1. Propiedades texturales	279
7.3.1.2. Espectrometría de absorción atómica (AAS).....	279
7.3.1.3. Difracción de rayos X (XRD).....	280
7.3.1.4. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	281
7.3.1.5. Espectroscopía infrarroja (IR).....	282
7.3.2. Actividad catalítica.....	284
7.3.2.1. Actividad catalítica en atmósfera de N ₂	285
7.3.2.2. Actividad catalítica en atmósfera de H ₂	288
7.3.2.3. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica.....	292
7.3.3. Caracterización físico-química de los catalizadores usados.....	302
7.4. Conclusiones	305
7.5. Bibliografía.....	307

CAPÍTULO 8: Resumen, conclusiones generales y trabajo futuro. (Summary, general conclusions and future work)

8.1. Resumen del trabajo	321
8.2. Conclusiones generales	326
8.2.1. Sistemas catalíticos Ni/CeO ₂ y NiCoAlMg	326
8.2.2. Sistemas catalíticos Pt/WO _x -Al ₂ O ₃	327
8.2.3. Sistemas catalíticos Ni/zeolita.....	328
8.3. Trabajo futuro.....	330

CHAPTER 9: PhD Thesis summary and conclusions

9.1. Introduction and objectives	343
9.1.1. Objectives.....	345
9.2. Summary of experimental work	346
9.2.1. Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO ₂ catalysts.....	347
9.2.2. Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO ₂ and NiCoAlMg catalysts.....	349
9.2.3. Catalytic systems Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ for the selective production of 1,3-propanediol..	351
9.2.4. Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts.	354
9.3. Conclusions	357
9.3.1. Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO ₂ catalysts.....	357
9.3.2. Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO ₂ and NiCoAlMg catalysts.....	358
9.3.3. Catalytic systems Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ for the selective production of 1,3-propanediol..	359
9.3.4. Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts.	361
9.4. Future work	363
9.5. Literature references.....	365

CAPÍTULO 1

CHAPTER 1

Introducción y objetivos

Introduction and objectives

ÍNDICE

1.1. Introducción.....	9
1.2. Objetivos	12
1.3. Bibliografía.....	15

1.1. Introducción

La presente Tesis Doctoral ha sido desarrollada en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, en el marco del proyecto nacional de investigación “*Aprovechamiento de compuestos de base lignínica como aditivos de biocombustibles*” financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, (proyecto ENE2013-41523-R), así como el proyecto nacional de investigación “*Avances hacia la comercialización del procesado acuoso a presión (PAP) de glicerina*”, financiado por la Agencia Estatal de Investigación (AEI/FEDER, UE. Proyecto CTQ2017-86893-R) y gracias al contrato predoctoral otorgado por el Ministerio de Economía y Competitividad, con referencia BES-2014-069165.

La mayor parte del trabajo experimental se ha desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Además, se han realizado tres estancias predoctorales financiadas por el programa de “*Ayudas a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D*” en las convocatorias de los años 2015, 2016 y 2017. Dos de las estancias fueron realizadas en el departamento *Lehrstuhl für Technische Chemie II*, perteneciente a *Technische Universität München* (Alemania), llevadas a cabo en los años 2016 y 2017 (referencias de ayudas: EEBB-I-16-11618 y EEBB-I-17-12582). La tercera estancia se realizó en el grupo de investigación SUPREN perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) en el año 2018 (referencia de ayuda EEBB-I-18-13017).

El GPT lleva a cabo diferentes líneas de investigación, entre las que destaca el tratamiento termoquímico de biomasa y residuos orgánicos mediante pirólisis y gasificación [1-6], la producción de biodiésel y aditivos para éste que permiten mejorar sus propiedades [7-9], la eliminación de contaminantes de gases de combustión (NO_x y hollín) [10-14], la producción de hidrógeno [15-19] o la obtención de productos líquidos de valor añadido a partir de biomasa [20-23].

En el contexto de la línea de investigación del biodiésel, se han realizado diversos trabajos dentro del GPT en el campo de valorización de glicerina, subproducto de la producción de este biocombustible. Estos trabajos, por un lado, tienen como objetivo la obtención de hidrógeno a partir de glicerina mediante reformado en fase vapor [24-26] o reformado en fase acuosa, que simultáneamente permite obtener productos químicos líquidos de valor añadido [23, 27-29]. Considerando este escenario, el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral se centra en la obtención de productos líquidos valiosos a partir de glicerina empleando un proceso acuoso a presión, como es el proceso de hidrogenólisis.

El proceso de hidrogenólisis de glicerina para obtener productos líquidos ha sido ampliamente estudiado por la variedad de productos líquidos valiosos que permite obtener [30-33]. La hidrogenólisis es un tipo de reacción de reducción que consiste en disociación del enlace químico en un sustrato orgánico por adición de hidrógeno, involucrando generalmente enlaces C-O.

Este proceso es catalizado generalmente por un catalizador heterogéneo y suele llevarse a cabo empleando un aporte externo de hidrógeno a elevadas presiones [34-36], sin embargo también existen trabajos que emplean el propio hidrógeno producido *in-situ* en el

proceso producido en la reacción de reformado acuoso de glicerina, que ocurre simultáneamente para hidrogenar los compuestos que intervienen en el mecanismo de reacción [37-39]. Así mismo, otros trabajos han estudiado la adición de moléculas donoras de hidrógeno para realizar esta función hidrogenante [40-42].

La elección del sistema catalítico es clave para conseguir una elevada conversión de glicerina y modificar la selectividad a los productos líquidos de interés. Para ello, es importante elegir un catalizador que presente tanto función ácida como función metálica. A grandes rasgos, se podría decir que la primera función marca la reacción de deshidratación y la segunda la reacción de hidrogenación. Dependiendo del catalizador elegido, se pueden obtener una amplia gama de productos químicos líquidos, como 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, acetol, acroleína, etanol, propanal, acetona o ácido propanoico, entre otros, corroborando la versatilidad de este sustrato para la obtención de productos líquidos valiosos.

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado diferentes sistemas catalíticos heterogéneos, preparados mediante diferentes metodologías, que han permitido obtener diversos productos líquidos. En concreto, se han investigado catalizadores de níquel y catalizadores de platino soportados en diferentes materiales, que han sido probados en el proceso de hidrogenólisis de glicerina sin y con aporte externo de hidrógeno. Para poder comprender mejor los mecanismos de reacción que tienen lugar, se ha realizado además un profundo estudio de las propiedades físico-químicas de los catalizadores y su influencia en la actividad catalítica. Además del catalizador, las variables operacionales también son determinantes para maximizar la producción de líquidos, por ello parte del trabajo desarrollado se ha centrado en el estudio de su influencia.

Este trabajo se ha estructurado en diferentes capítulos para mostrar el trabajo realizado. Al final de cada capítulo se puede encontrar la bibliografía empleada a lo largo de éste. Tras este primer capítulo de Introducción y Objetivos, el *Capítulo 2* muestra una revisión bibliográfica incluyendo diversos estudios previos de conversión de glicerina mediante hidrogenólisis, así como las posibles rutas de reacción para la obtención de algunos productos químicos valiosos obtenidos en este trabajo.

El *Capítulo 3* recopila la Metodología Experimental llevada a cabo. Se presentan los diferentes métodos de síntesis y caracterización de catalizadores, las variables y cálculos empleados para realizar el estudio de actividad, así como las instalaciones empleadas para llevar a cabo las reacciones de hidrogenólisis.

En el *Capítulo 4* se analizan los resultados correspondientes a los catalizadores Ni/CeO₂. En él se ha detallado la caracterización de estos catalizadores y la influencia de las condiciones de preparación en las propiedades físico-químicas y en la actividad catalítica. Así mismo, se ha realizado caracterización adicional a los catalizadores tras la reacción con el objeto de determinar la estabilidad de estos en el medio de reacción.

El *Capítulo 5* se centra en la maximización de productos químicos de valor añadido. Para ello, se han elegido tres catalizadores Ni/CeO₂ en función de su actividad y propiedades físico-químicas y se han comparado con un catalizador coprecipitado NiCoAlMg. Se ha investigado la influencia de algunas de las variables operacionales del proceso en la conversión de glicerina y la selectividad a los productos líquidos de interés.

La investigación desarrollada en la estancia predoctoral llevada a cabo en la Universidad del País Vasco está incluida en el *Capítulo 6*. Se ha estudiado la influencia del pH de impregnación de las sales precursoras de Pt y W en la actividad catalítica y selectividad a productos. Así mismo se han llevado a cabo experimentos adicionales para estudiar con mayor profundidad el mecanismo de reacción seguido por los catalizadores Pt/WO_x-Al₂O₃.

Los resultados obtenidos en las dos estancias en *Technische Universität München* están incluidos en el *Capítulo 7*. Empleando diferentes sistemas Ni/zeolita se ha estudiado el comportamiento catalítico de dos atmósferas de reacción (nitrógeno e hidrógeno) y dos estados de oxidación del níquel diferentes, así como el efecto de la temperatura en la distribución de productos líquidos.

En el *Capítulo 8* se recopilan las conclusiones generales obtenidas de cada uno de los capítulos experimentales, en los que se han incluido previamente éstas de manera más detallada.

Por último, el *Capítulo 9* incluye el resumen y conclusiones de este trabajo en inglés, para cumplir con los requisitos mínimos establecidos por la Universidad de Zaragoza para poder optar al grado de Doctor con Mención Internacional.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de diferentes catalizadores heterogéneos para su aplicación en el proceso de hidrogenólisis de glicerina y la obtención de diferentes productos líquidos de valor añadido. Para ello, se ha llevado a cabo la preparación y caracterización físico-química de diferentes sistemas catalíticos heterogéneos, así como el estudio de su actividad y la influencia de dichas propiedades físico-químicas en las rutas de reacción seguidas.

Para llevar a cabo este objetivo principal, se han establecido una serie de objetivos parciales:

- Preparación y caracterización de diferentes catalizadores de níquel soportados en óxido de cerio (Ni/CeO_2). Variación de las condiciones de síntesis de los catalizadores (contenido de níquel, temperatura de calcinación del soporte y temperatura de calcinación del precursor catalítico) y elección de los más adecuados para el proceso de hidrogenólisis de glicerina. Estudio de actividad de los catalizadores Ni/CeO_2 en una instalación de reactor de lecho fijo operando en continuo.
- Preparación y caracterización de un catalizador de níquel-cobalto coprecipitado con alúmina modificada con magnesio (NiCoAlMg). Estudio de actividad en una instalación de lecho fijo operando en continuo.
- Estudio de la influencia de las variables operacionales (temperatura, presión y volumen de lecho catalítico) en los sistemas catalíticos Ni/CeO_2 y NiCoAlMg para maximizar la producción de productos líquidos valiosos.
- Preparación y caracterización de catalizadores de platino soportados en alúmina modificada con óxido de tungsteno (Pt/WAl). Influencia del pH de impregnación de la sal de platino y tungsteno, así como del contenido de platino en la actividad y selectividad a productos líquidos de interés, empleando reactores tipo *batch*. Influencia del medio de reacción en la selectividad a productos líquidos, así como determinación del rol de las especies de politungstatos (WO_x) y de los sitios ácidos Brønsted en el mecanismo de reacción.
- Preparación y caracterización de catalizadores de zeolitas intercambiadas con níquel. Se han probado tres zeolitas madre diferentes (zeolita X, zeolita LTA y zeolita ZSM-5) en un reactor *batch* y se ha estudiado el proceso de hidrogenólisis sin aporte externo de hidrógeno y con aporte externo, además de la influencia del estado de oxidación de la fase activa (níquel).
- Puesta a punto de las tres instalaciones experimentales utilizadas, así como de los métodos de análisis empleados. Los gases han sido cuantificados empleando un micro-GC con dos detectores TCD. Los líquidos han sido analizados mediante análisis de carbono orgánico total (TOC) y cromatografía de gases, empleando detectores de ionización de llama (GC-FID) y de espectrometría de masas (GC-MS).

- Puesta a punto de algunas de las técnicas de caracterización de catalizadores realizadas personalmente en los centros donde se han llevado a cabo estancias predoctorales (como XRD, ICP-OES, TPR-H₂, TPD-NH₃, IR de piridina, quimisorción de CO, fisisorción de N₂).

1.3. Bibliografía

- [1] L. García, M.L. Salvador, J. Arauzo, R. Bilbao, CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst, *Fuel Processing Technology*, 69 (2001) 157-174.
- [2] G. García, J. Arauzo, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Ábrego, Influence of feedstock composition in fluidised bed co-gasification of mixtures of lignite, bituminous coal and sewage sludge, *Chemical Engineering Journal*, 222 (2013) 345-352.
- [3] E. Cascarosa, L. Gasco, G. García, G. Gea, J. Arauzo, Meat and bone meal and coal co-gasification: Environmental advantages, *Resources, Conservation and Recycling*, 59 (2012) 32-37.
- [4] L. Aguiar, F. Márquez-Montesinos, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83 (2008) 124-130.
- [5] I. Fonts, G. Gea, M. Azuara, J. Ábrego, J. Arauzo, Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2781-2805.
- [6] A. Jaramillo-Arango, I. Fonts, F. Chejne, J. Arauzo, Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121 (2016) 287-296.
- [7] N. Gil-Lalaguna, A. Bautista, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, Obtaining biodiesel antioxidant additives by hydrothermal treatment of lignocellulosic bio-oil, *Fuel Processing Technology*, 166 (2017) 1-7.
- [8] M. García, L. Botella, N. Gil-Lalaguna, J. Arauzo, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions of bio-oil, *Fuel Processing Technology*, 156 (2017) 407-414.
- [9] M. García, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, J.Á. Peña, Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 4431-4439.
- [10] M. Abián, C. Martín, P. Noguerras, J. Sánchez-Valdepeñas, J. Rodríguez-Fernández, M. Lapuerta, M.U. Alzueta, Interaction of diesel engine soot with NO₂ and O₂ at diesel exhaust conditions. Effect of fuel and engine operation mode, *Fuel*, 212 (2018) 455-461.
- [11] K. Alexandrino, J. Salinas, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization, *Fuel*, 183 (2016) 64-72.
- [12] M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Impact of SO₂ on the formation of soot from ethylene pyrolysis, *Fuel*, 159 (2015) 550-558.
- [13] C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao, Influence of water vapor addition on soot oxidation at high temperature, *Energy*, 43 (2012) 55-63.
- [14] F. Viteri, S. Gracia, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot formation in the pyrolysis of the butanol isomers, *Fuel*, 197 (2017) 348-358.

- [15] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 14476-14487.
- [16] J. Remón, M. Laseca, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from cheese whey by catalytic steam reforming: Preliminary study using lactose as a model compound, *Energy Conversion and Management*, 114 (2016) 122-141.
- [17] J. Remón, F. Broust, J. Valette, Y. Chhiti, I. Alava, A.R. Fernandez-Akarregi, J. Arauzo, L. García, Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 171-182.
- [18] J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5593-5608.
- [19] F. Bimbela, D. Chen, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120 (2012) 1-12.
- [20] J. Remón, P. Arcelus-Arriaga, L. García, J. Arauzo, Simultaneous production of gaseous and liquid biofuels from the synergetic co-valorisation of bio-oil and crude glycerol in supercritical water, *Applied Energy*, 228 (2018) 2275-2287.
- [21] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Cheese whey valorisation: Production of valuable gaseous and liquid chemicals from lactose by aqueous phase reforming, *Energy Conversion and Management*, 124 (2016) 453-469.
- [22] J. Remón, P. Arcelus-Arriaga, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid biofuels from the upgrading of lignocellulosic bio-oil in sub- and supercritical water: Effect of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 119 (2016) 14-36.
- [23] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [24] J. Remón, V. Mercado, L. García, J. Arauzo, Effect of acetic acid, methanol and potassium hydroxide on the catalytic steam reforming of glycerol: Thermodynamic and experimental study, *Fuel Processing Technology*, 138 (2015) 325-336.
- [25] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process, *Fuel Processing Technology*, 145 (2016) 130-147.
- [26] L. García, 4 - Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks, in: V. Subramani, A. Basile, T.N. Veziroğlu (Eds.) *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015, pp. 83-107.
- [27] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol, *Chemical Engineering Journal*, 299 (2016) 431-448.
- [28] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Effect of acid (CH₃COOH, H₂SO₄ and H₃PO₄) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 362-371.

- [29] L. García, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 20392-20407.
- [30] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 75-92.
- [31] C.T.Q. Mai, F.T.T. Ng, G.L. Rempel, Recent advances on the conversion of glycerol to acrolein, 1,3-propanediol, propanol and propylene using acidic heterogeneous catalysts, *Catalysis: Volume 30*, The Royal Society of Chemistry 2018, pp. 176-222.
- [32] Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review, *RSC Advances*, 5 (2015) 74611-74628.
- [33] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, C. Xu, Recent advancements in catalytic conversion of glycerol into propylene glycol: A review, *Catalysis Reviews*, 58 (2016) 309-336.
- [34] I. Gandarias, P.L. Arias, S.G. Fernández, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol, *Catalysis Today*, 195 (2012) 22-31.
- [35] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shima, K. Kunimori, K. Tomishige, Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen, *Green Chemistry*, 9 (2007) 582-588.
- [36] S.-H. Lee, D.J. Moon, Studies on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions, *Catalysis Today*, 174 (2011) 10-16.
- [37] S. Liu, M. Tamura, Z. Shen, Y. Zhang, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Hydrogenolysis of glycerol with in-situ produced H₂ by aqueous-phase reforming of glycerol using Pt-modified Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst, *Catalysis Today*, 303 (2018) 106-116.
- [38] F. Cai, D. Pan, J.J. Ibrahim, J. Zhang, G. Xiao, Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor, *Applied Catalysis A: General*, 564 (2018) 172-182.
- [39] C.H. Zhou, K. Deng, M.D. Serio, S. Xiao, D.S. Tong, L. Li, C.X. Lin, J. Beltramini, H. Zhang, W.H. Yu, Cleaner hydrothermal hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu/oxide catalysts without addition of external hydrogen, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 274-284.
- [40] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 237-247.
- [41] E.S. Vasiliadou, V.L. Yfanti, A.A. Lemonidou, One-pot tandem processing of glycerol stream to 1,2-propanediol with methanol reforming as hydrogen donor reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 258-266.
- [42] I. Gandarias, J. Requies, P.L. Arias, U. Armbruster, A. Martin, Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 290 (2012) 79-89.

CAPÍTULO 2

CHAPTER 2

Antecedentes

State of the art

ÍNDICE

2.1. Introducción.....	29
2.2. Biomasa y biocombustibles.....	32
2.2.1. Biomasa como fuente renovable de materia prima	32
2.2.2. Producción de biodiésel mediante transesterificación de triglicéridos.....	34
2.2.3. Purificación de la glicerina subproducto del biodiésel.....	35
2.3. Valorización de glicerina.....	36
2.4. Proceso de hidrogenólisis.....	39
2.4.1. Conversión de glicerina a productos químicos de valor añadido	39
2.4.1.1. Mecanismos de reacción	42
2.4.1.2. Glicerina a acetol.....	44
2.4.1.3. Glicerina a 1,2-propanodiol	45
2.4.1.4. Glicerina a 1,3-propanodiol	47
2.4.1.5. Glicerina a acroleína	49
2.4.1.6. Glicerina a etilenglicol	51
2.4.1.7. Glicerina a etanol	52
2.4.1.8. Glicerina a acetona.....	53
2.5. Bibliografía.....	55

2.1. Introducción

La elevada dependencia en nuestra sociedad de los combustibles fósiles, así como el uso y consumo de gran variedad de productos derivados del petróleo, combinado con la progresiva disminución de las fuentes de origen fósil, han generado una gran preocupación en términos medioambientales y políticos [1, 2]. En los países industrializados, el petróleo y otros combustibles fósiles, como el gas natural, constituyen la principal fuente de energía, además de ser las principales materias primas de la industria química. Así, la necesidad de reducir la dependencia de los combustibles fósiles se ha visto reflejada en el desarrollo de nuevas tecnologías avanzadas para la generación de energía que no perjudiquen al medio ambiente.

Esta necesidad se traduce en el desarrollo de políticas que fomenten el desarrollo de estas tecnologías. Según la Directa 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, se fijan como objetivos generales conseguir una cuota mínima del 20 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota mínima del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector transporte en cada estado miembro, para el año 2020. En España, estos objetivos son recogidos en la Ley 2/2011 de Economía Sostenible [3].

Según los escenarios desarrollados por la Agencia de Energía Internacional (*International Energy Agency, IEA*), los combustibles fósiles no son la mejor fuente de electricidad para garantizar que todo el mundo tenga acceso a ella, siendo las fuentes de energía de origen renovable las más adecuadas, destacando entre ellas la energía solar y la energía eólica (*Figura 2.1*).

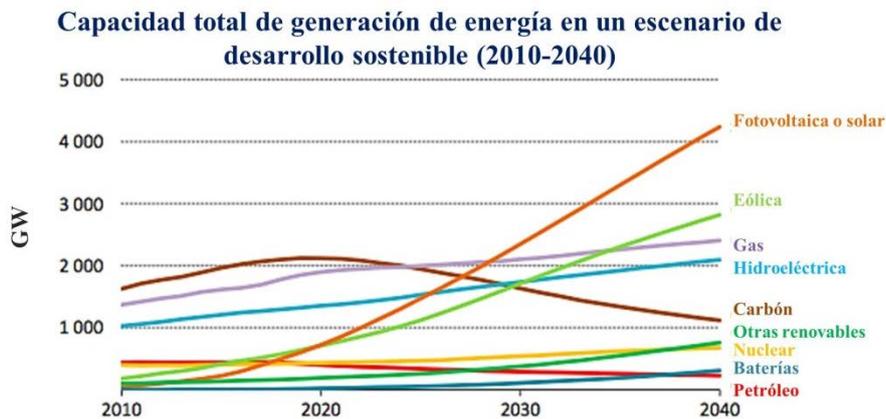


Figura 2.1. Capacidad total de generación de energía (2010-2040). Fuente: Informe WEO 2018 de la Agencia Internacional de Energía [4].

De acuerdo con el informe publicado por la IEA 2017, la demanda global de energía crecería más lentamente que en años previos, pero igualmente seguiría aumentando en un 30 % entre la actualidad y el año 2040. Esto sería lo equivalente a las necesidades energéticas de otra China o India en la demanda global. La demanda de petróleo continuará aumentando hasta 2040, aunque a un ritmo cada vez menor similar al de su producción (*Figura 2.2*). El gas natural aumentará en un 45 %, aunque presenta un menor margen de demanda, siendo el sector

industrial el más destacable, y las perspectivas para la energía nuclear se han atenuado. En cambio, las energías renovables captan dos tercios de la actual inversión global en centrales eléctricas hasta el 2040, habiéndose convertido para muchos países en la fuente número uno de energía de menor coste [5].

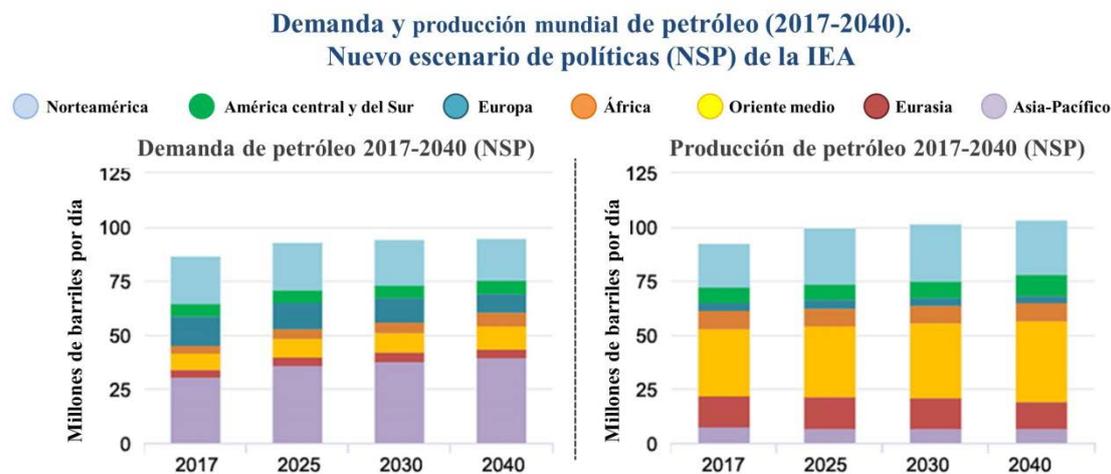


Figura 2.2. Demanda y producción mundial de petróleo (2017-2040). Fuente: IEA World Energy Outlook 2018[6]

La búsqueda de combustibles de origen renovable y no contaminante ha cobrado gran importancia, destacando, entre otras, el aprovechamiento energético de los residuos de biomasa. En este nuevo escenario, el aprovechamiento energético de dichos residuos está siendo cada vez más considerado, debido a su potencial uso como fuente de energía, así como fuente de carbono para la industria química.

En este contexto, se desarrolla el concepto de biorrefinería, un modelo de producción más sostenible y respetuosa desde el punto de vista medioambiental, social y económico, que maximiza el valor derivado de la biomasa utilizada como materia prima. Se trata del concepto análogo a la refinería de petróleo, es decir, una estructura que integra diferentes procesos de conversión de biomasa y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos a partir esta materia prima.

La IEA ha definido el biorrefinado como el procesamiento sostenible de biomasa para lograr su conversión en una variedad de bioproductos (alimentos, químicos, materias primas, entre otros) y bioenergía (biocombustibles, energía y calor). Este nuevo enfoque haría posible la producción de energía, combustibles y productos químicos de valor añadido a partir de residuos de procesos, como sería, por ejemplo, el caso de la producción de bioetanol o biodiésel.

De esta manera, pueden emplearse diversos procesos para la conversión de biomasa en energía. Por un lado, es posible generar calor y vapor de agua mediante la combustión de la biomasa o del biogás. Este biogás es producido en procesos de digestión anaerobia o gasificación y puede ser empleado en motores de combustión interna para la generación de energía eléctrica o para calefacción, entre otros. La electricidad generada a partir de recursos biomásicos puede ser comercializada como “energía verde” y puede ofrecer nuevas opciones al mercado bioenergético. Además, los sistemas de cogeneración de calor y electricidad también serían de aplicación dentro de la biorrefinería, permitiendo maximizar el aprovechamiento energético de esta materia prima.

A través de diferentes procesos químicos, bioquímicos y/o termoquímicos es posible obtener bioalcoholes, así como bio-oil o gas de síntesis, que permitirían la obtención de productos químicos. La biomasa también puede transformarse en biocombustibles, como el bioetanol o el biodiésel, planteados como potenciales sustitutos de los actuales combustibles.

2.2. Biomasa y biocombustibles

2.2.1. Biomasa como fuente renovable de materia prima

La biomasa es la única fuente sostenible de carbono orgánico en la Tierra, así como la única alternativa al petróleo como materia prima para la obtención de combustibles, productos químicos y producción de materiales carbonosos [7]. La biomasa constituye un recurso altamente disponible a escala mundial, económicamente asequible y que podría modificar la actual economía basada en el petróleo por una más sostenible y medioambientalmente respetuosa. Esta transición energética presenta diversas ventajas económicas y medioambientales: entre otras, se puede remarcar la diversificación de las fuentes energéticas, el aumento en la seguridad energética derivada de la no dependencia en los combustibles fósiles, el desarrollo regional y rural, así como el aumento de la sostenibilidad medioambiental por la reducción de emisión de gases de efecto invernadero.

Como se ha comentado anteriormente, la biorrefinería integra un amplio rango de tecnologías desarrolladas para la transformación de materias primas de origen biomásico en diferentes productos, como biocombustibles, energía y productos líquidos de valor añadido [8]. Diferentes procesos de conversión primaria se combinarían y se integrarían con procesos de separación y de purificación formando un único conjunto, permitiendo maximizar el aprovechamiento de la biomasa y sus derivados. Se trataría del concepto “análogo” a la refinería de petróleo convencional (*Figura 2.3*).

La materia prima procesable en las biorrefinerías es muy diversa, pudiéndose emplear todo tipo de biomazas, incluyendo madera, cultivos energéticos, residuos orgánicos de diferente origen (vegetal, animal, industrial o de desechos municipales), entre otros.

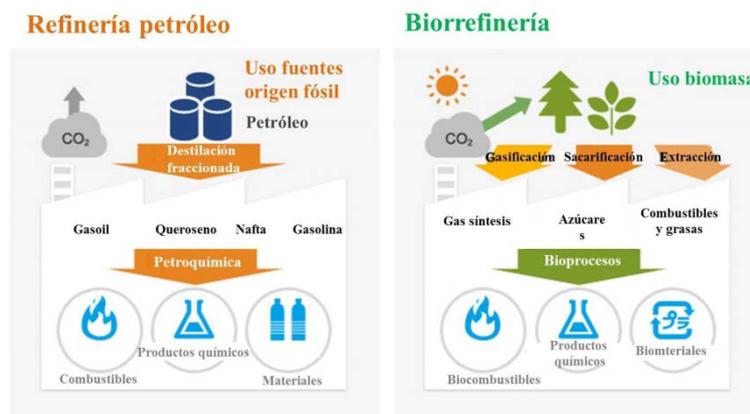


Figura 2.3. Esquema de una refinería convencional (izquierda) y una biorrefinería (derecha)[9]

Pese a todas las ventajas mostradas, el uso de la biomasa sigue despertando cierta controversia por el uso de biomasa de uso alimentario para la producción de energía y productos químicos, así como el uso extensivo de tierra cultivable con el único fin de obtener materias primas para la biorrefinería, implicando una pérdida de biodiversidad y la deforestación de grandes superficies de tierra [10].

En este contexto, es necesario diferenciar las diferentes biomásas susceptibles de transformación, diferenciando entre tecnologías de primera, segunda y tercera generación. Los biocombustibles derivados de dichas tecnologías se clasifican de manera análoga:

1. Biocombustibles de primera generación: aquellos producidos a partir de biomasa de uso alimentario, véase cultivos alimentarios como el maíz, la caña de azúcar o la soja, que permiten elaborar tanto bioetanol, como biodiésel. La mayor problemática de este tipo de biocombustibles es el posible agotamiento del suelo y la deforestación, así como la competencia con la biomasa destinada a la alimentación.

2. Biocombustibles de segunda generación: emplean como materia prima residuos derivados de la biomasa destinada a alimentación y biomasa celulósica (hierbas, residuos agrícolas, o similar). Este tipo de biomasa contiene un alto contenido lignocelulósico difícilmente degradable, por lo que no sería una materia prima adecuada para la obtención de biocombustibles al requerir de tratamientos más costosos. Sin embargo, puede resultar interesante para la obtención de otro tipo de productos, como biomasa líquida o bio-oil.

3. Biocombustibles de tercera generación: se denominan a aquellos que emplean como materia prima residuos de biomasa no destinados a la alimentación, con una gran capacidad de crecimiento y potencial energético. En la actualidad, este campo se está investigando en profundidad a partir de procesos que incluyan microalgas, organismos unicelulares fotosintéticos o tecnologías con aplicación en ingeniería genética.

Como ya se ha citado anteriormente, el objetivo de la Unión Europea (Directiva 2009/28/CE) para el año 2020 es cubrir con biocombustibles primarios el 10 % de la energía del transporte. Este porcentaje no sólo incluye a los biocombustibles, sino también a la energía solar, pilas de hidrógeno o cualquier otra fuente renovable.

En este contexto y considerando la controversia existente con los biocombustibles de primera generación, el desarrollo de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósica es una alternativa interesante y económicamente más competitiva, al no tener que competir con los cultivos alimentarios [11]. De esta manera, la principal problemática que se puede encontrar en la producción de biocombustibles es la dificultad tecnológica [12].

En concreto, para el caso del biodiésel, el principal reto de su producción es su elevado coste, debido fundamentalmente al precio de las materias primas necesarias para su obtención. Además, sus propiedades deben ajustarse a los requisitos especificados en la normativa de aplicación a combustibles (EN 590:2004, EN 14214:2008, EN 15751:2009, EN ISO 3104:1996, entre otras), siendo necesario para ello el uso de aditivos, procedentes en su mayoría de fuentes de origen no renovable. Así, para la realización de esta transición energética hasta 2020, la citada Directiva 2009/28/CE indicó que es necesario que el diésel comercializado contenga, al menos, un 7 % en volumen de biodiésel (requisito especificado en la norma EN 590:2004).

Por otro lado, la producción masiva de glicerina, el principal subproducto del proceso de producción de biodiésel, presenta también un gran reto para optimizar la producción de este biocombustible. En este aspecto y desde el punto de vista de integración de procesos, la conversión de glicerina en otros productos es una estrategia atractiva que permitiría revalorizar y optimizar este proceso. De acuerdo con la citada Directiva 2009/28/CE, es necesario que el

gasóleo comercializado tenga un contenido en biodiésel superior al previsto en la norma EN 590/2004, es decir, del 7 % en volumen del diésel comercial.

2.2.2. Producción de biodiésel mediante transesterificación de triglicéridos

El biodiésel es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos. Se puede obtener a partir de diferentes métodos, como la mezcla de aceites, las microemulsiones, el craqueo térmico o pirólisis y la transesterificación o metanólisis. De estos cuatro métodos, el más habitual y que permite obtener un biocombustible de mayor calidad, es el proceso de transesterificación.

La transesterificación consiste en la reacción de lípidos, ya sean grasas animales o aceites vegetales (triglicéridos), empleando un alcohol de cadena corta, normalmente metanol, en presencia de un catalizador (*Figura 2.4*). A nivel industrial, el catalizador suele ser homogéneo y generalmente con carácter básico, utilizándose NaOH o KOH. Como resultado del proceso, se obtiene una mezcla de ésteres metílicos (biodiésel) y glicerina como subproducto de la reacción, en una proporción de 1 kg de glicerina por cada 10 kg de biodiésel producido.

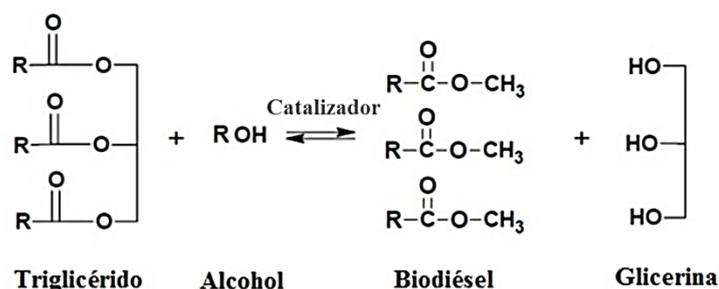


Figura 2.4. Reacción de transesterificación para producir biodiésel

La reacción de transesterificación se realiza generalmente en un reactor discontinuo agitado a temperatura entre 60-80 °C empleando un catalizador homogéneo básico, aunque si la materia primera contiene una elevada cantidad de ácidos grasos, el uso de un catalizador ácido es más adecuado [13]. Tras la etapa de separación y decantación de las fases formadas, en las que se separan las fases de biodiésel y glicerina, el biodiésel es lavado con agua acidificada, con el objeto de eliminar restos de catalizador, metanol, jabón y sales presentes o de glicerina. Tras realizar lavados y decantaciones sucesivas, se elimina del biodiésel los restos de humedad presentes hasta ajustar su contenido en humedad de acuerdo a la norma EN 14214.

La glicerina previamente separada ha de purificarse para su posterior uso, teniendo que alcanzar diferentes grados de pureza en función de su potencial uso.

2.2.3. Purificación de la glicerina subproducto del biodiésel

La glicerina obtenida en el proceso de producción de biodiésel está compuesta, además de por la propia glicerina, por otros compuestos químicos, como metanol, jabones, catalizador u otras especies orgánicas, procedentes del proceso de transesterificación de triglicéridos. Esta glicerina, que presenta una pureza que puede variar entre 15-80 % en peso, tiene que ser tratada posteriormente para adecuar su grado de pureza a los requisitos exigidos por cada aplicación.

Aunque existen actualmente numerosos procesos desarrollados para la purificación de la glicerina cruda, la mayoría se basan en la destilación simple de la glicerina, alcanzando un elevado rendimiento y valor de pureza. Además de la destilación, existen otros procesos adecuados para la purificación de la glicerina, como técnicas basadas en el intercambio iónico [14] o tratamientos físico-químicos de esta corriente.

Los tratamientos físico-químicos en concreto se realizan en varias etapas. La primera etapa de purificación lleva a cabo una acidificación para reducir los niveles de ácidos grasos libres y sales presentes en la glicerina. Seguidamente, se realiza una extracción con un disolvente polar que promueve la precipitación de sales. Finalmente, se elimina el color de la glicerina, así como restos de ácidos grasos mediante adsorción con carbón activo. Así, en función del uso posterior de la glicerina, será necesario realizar un mayor número de tratamientos adicionales que permitan adecuar su grado de pureza.

2.3. Valorización de glicerina

La glicerina actualmente se obtiene mayoritariamente a partir de grasas animales y aceites vegetales mediante reacciones de hidrólisis, saponificación o como subproducto de la reacción de transesterificación en la producción del biodiésel. La comercialización de la glicerina ha sufrido un aumento en los últimos años por el auge de la industria del biodiésel, devaluando su valor considerablemente. Los mercados de aplicación de la glicerina son diversos; en torno al 23 % de sus usos industriales están destinados a la alimentación, 40 % al cuidado personal y un 12 % al tabaco [15]. Por este motivo, la conversión de la glicerina a productos químicos de valor añadido mejoraría la viabilidad económica de la industria del biodiésel.

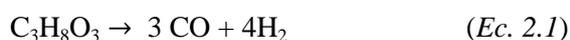
Algunos autores estudiaron la reacción de la glicerina con alcoholes o alcanos para producir éteres con propiedades adecuadas para su uso como combustibles o disolventes [16, 17]. La glicerina puede emplearse para la obtención H_2 o gas de síntesis [16, 18-23] y es fuente de gran variedad de productos químicos líquidos de valor añadido, obtenidos mediante diferentes reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, deshidratación u oxidación [24-34].

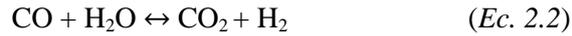
Entre las tecnologías destinadas a la obtención de H_2 o gas de síntesis, han sido estudiados en profundidad los procesos de reformado en fase vapor (SR), en fase acuosa (APR), reformado autotérmico (ATR) o reformado en agua supercrítica (SCW), así como el proceso de gasificación. El rendimiento a H_2 a partir de estas tecnologías se verá muy influenciado por el sistema catalítico desarrollado, así como las variables operacionales más influyentes (temperatura, presión y relación de reactivos).

Al disponer de tres grupos hidroxilos, la glicerina es fácilmente convertible en diversos productos químicos mediante diferentes procesos o reacciones químicas, siendo nuevamente el sistema catalítico una variable clave. En la *Figura 2.5*, se puede apreciar que existe gran variedad de rutas químicas para la valorización de la glicerina, que producen a su vez un amplio abanico de productos químicos líquidos valiosos, destacando los procesos de oxidación y reducción, así como procesos de deshidratación, entre otros.

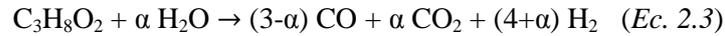
El trabajo desarrollado en la presente Tesis Doctoral se ha centrado en los procesos de deshidratación a acetol, acetona y acroleína, así como procesos de reducción a 1,2-propanodiol (1,2-PDO), 1,3-propanodiol (1,3-PDO) y etilenglicol, que tienen lugar simultáneamente en el proceso de hidrogenólisis de glicerina, en función de los catalizadores y condiciones operacionales empleadas. De forma paralela a los procesos de reducción y deshidratación, que involucrarían la fase líquida del sistema de reacción, es posible que tenga lugar la reacción de reformado de glicerina en fase acuosa (APR), que produce H_2 , entre otros productos gaseosos.

Como ya se ha comentado con anterioridad, el APR es una ruta interesante para la formación de H_2 *in-situ*, que a su vez reaccionaría con los compuestos susceptibles de hidrogenación formados en la fase líquida del medio de reacción. Globalmente, las reacciones de glicerina a gas de síntesis ($H_2 + CO$) se definen considerando, por un lado, la reacción de descomposición de glicerina (*Ec. 2.1*) y, por otro, la reacción de *water gas shift* (WGS) o de intercambio (*Ec. 2.2*).

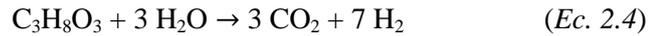




De esta manera, la reacción global de reformado quedaría expresada de la siguiente forma:



Donde α , con un intervalo de 0 a 3, indica el grado de la reacción de intercambio WGS (Ec. 2.2) que se produce. Si α es igual a 0, el equilibrio de reacción estaría desplazado completamente hacia la izquierda, mientras que si α es igual a 3, predominaría la reacción de intercambio WGS y, por tanto, la producción de H_2 , dando lugar a la siguiente reacción:



En el caso de este trabajo, se han estudiado diferentes rutas de valorización de glicerina mediante hidrogenólisis. Entre ellas, se han estudiado sistemas catalíticos sin aporte externo de H_2 , lo que implica que todo el H_2 involucrado en las reacciones de hidrogenación procede de la reacción de APR. Estas rutas de reacción permitirían un doble aprovechamiento de la glicerina: por un lado para obtener productos líquidos a partir de ella y, por otro, para producir el H_2 necesario en las reacciones involucradas.

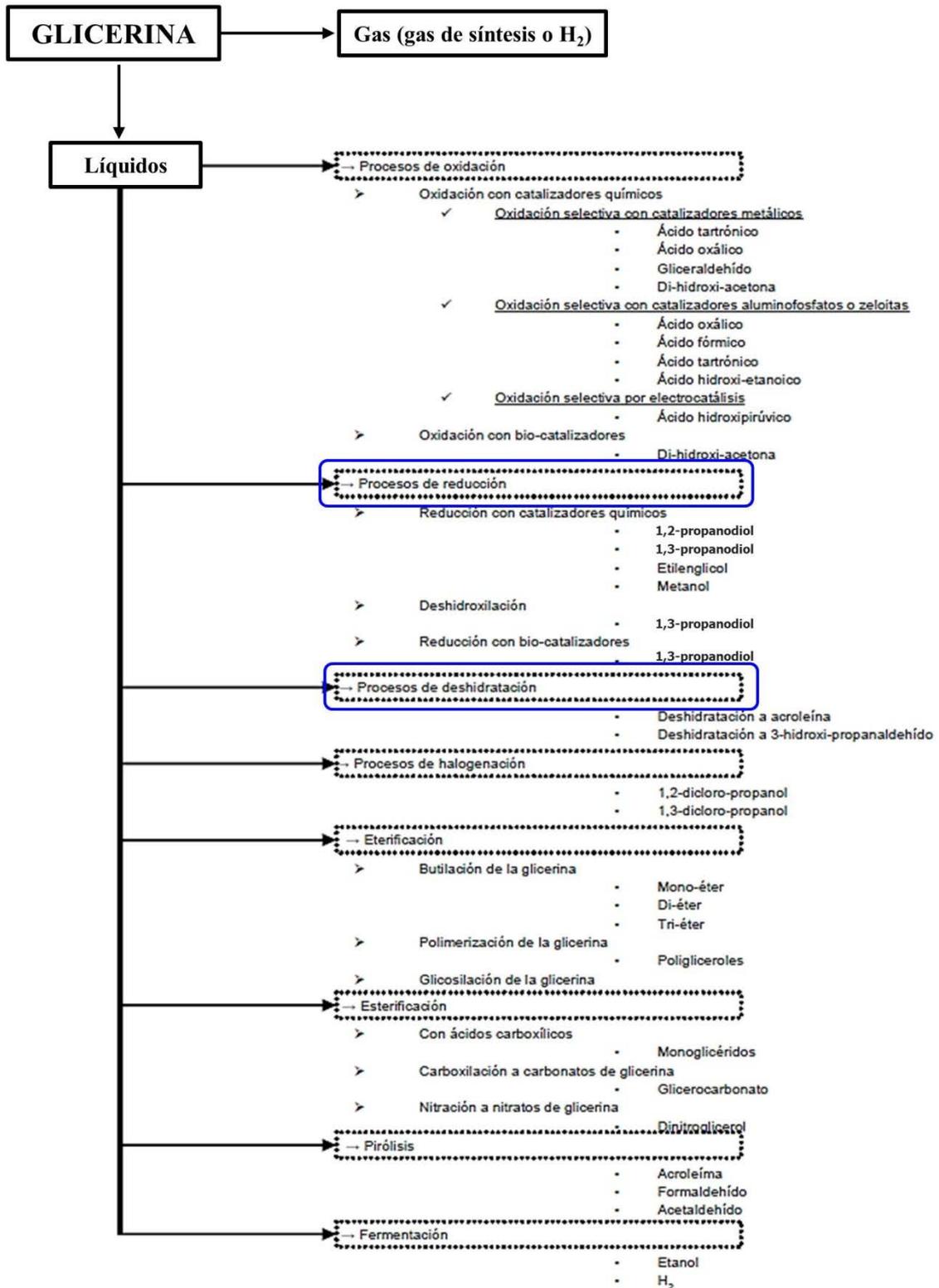


Figura 2.5. Recopilación de las rutas químicas principales en la valorización de la glicerina a productos químicos valiosos. Extraído del trabajo de Valiente et al [15]

2.4. Proceso de hidrogenólisis

La hidrogenólisis se define como un tipo de reducción que consiste en la disociación del enlace químico en un sustrato orgánico y la adición simultánea de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes [35]. Generalmente, involucrar en la hidrogenólisis el enlace C-O no es sencillo, pues presenta una elevada energía de activación, únicamente superada por la energía de activación de enlaces C-H y C-F [36].

Para este proceso suelen emplearse catalizadores heterogéneos en mayor medida que homogéneos, fundamentalmente por su mayor facilidad para la separación y reutilización de éstos tras la reacción. Además, los catalizadores empleados en este proceso presentan el reto adicional de mostrar una elevada actividad hacia la escisión del enlace C-O.

El proceso de hidrogenólisis se emplea actualmente para tratar diferentes alimentaciones, como el hidrotreamiento de aceites vegetales a alcanos para aplicaciones en diésel y *jet-fuel* [37] o la transformación de materiales derivados de la celulosa obtenidos por hidrólisis, como sorbitol, glucosa o celobiosa, en *n*-hexano [38-41]. La hidrogenólisis del enlace C-O permite también la valorización de compuestos derivados de la biomasa, como el furfural (obtenido a partir de la deshidratación de xilosa extraída de la fracción hemicelulósica de la biomasa), del que se puede obtener 2-metilfurano [42-44] o polialcoholes útiles en obtención de biocombustibles y productos químicos de valor añadido [45-48].

La hidrogenólisis de polioles derivados de biomasa ha captado gran atención en los últimos años, habiéndose estudiado en profundidad el sorbitol [49-51], el xilitol [52-54] y la glicerina [55-57], como potenciales fuentes de producción de productos químicos de alto valor añadido.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la hidrogenólisis de glicerina empleando diferentes sistemas catalíticos.

2.4.1. Conversión de glicerina a productos químicos de valor añadido

En la última década, el uso de catalizadores “*eco-friendly*”, reciclables y sostenibles medioambientalmente ha estado bajo la atenta mirada de la industria y la sociedad. Los catalizadores heterogéneos han ganado protagonismo debido a las mayores restricciones medioambientales en la legislación, concernientes especialmente al aislamiento y separación de los catalizadores del medio de reacción. Los catalizadores sólidos ácidos son mucho menos nocivos para el medio ambiente en comparación con los ácidos líquidos empleados en la catálisis homogénea, en términos de corrosividad, seguridad, cantidad de residuo y facilidad de separación del medio de reacción.

Como ya se ha comentado, el catalizador juega un rol fundamental en la conversión de glicerina a otros productos químicos de valor añadido. En los últimos años, se han realizado avances notables de la catálisis heterogénea aplicada a este campo, así como a las rutas de reacción posibles, permitiendo la obtención de diversos productos químicos de valor añadido a partir de glicerina.

La *Figura 2.6* muestra el valor de mercado de algunos de los productos derivados de la glicerina que se pueden obtener mediante procesos de catálisis ácida heterogénea, destacando la obtención de 1,3-propanodiol (1,3-PDO) y acroleína, los productos más valorados.

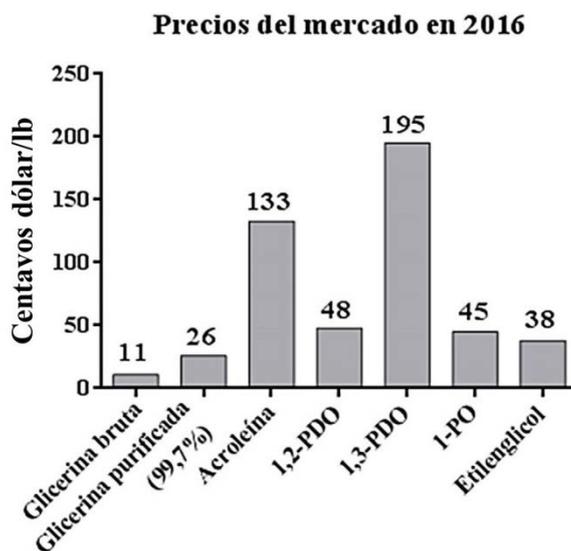


Figura 2.6. Valor de Mercado de productos de valor añadido derivados de la glicerina [58, 59]

La glicerina puede transformarse en acroleína por deshidratación directa de propanodiolos o por hidrogenólisis de 1-propanol (1-PO) empleando un catalizador ácido heterogéneo. La deshidratación ocurre en los centros ácidos de los catalizadores, mientras que la hidrogenación es catalizada por la fase metálica del catalizador. Los catalizadores con una acidez elevada, como zeolitas o algunos óxidos metálicos mixtos han sido ampliamente estudiados como sistemas catalíticos para la obtención de acroleína a partir de glicerina [29, 58, 60, 61]. Algunos de estos catalizadores o sistemas catalíticos basados parcialmente en ellos se han empleado también para la obtención de 1,2-propanodiol (1,2-PDO), 1,3-PDO y 1-PO.

En base a trabajos previos, se propuso que la formación de 1,2-PDO y 1,3-PDO tiene lugar por una primera deshidratación de los grupos hidroxilo primario o secundario para dar los intermedios de reacción acetol o 3-hidroxipropanal (3-HPA), respectivamente [62]. El que se elimine el grupo hidroxilo primario o secundario dependerá del tipo de sitios ácidos presentes en el catalizador. Generalmente, se acepta que el acetol se forma por la deshidratación del grupo hidroxilo primario en un sitio ácido de Lewis, mientras que el 3-HPA se forma por deshidratación del grupo hidroxilo secundario en un sitio ácido Brønsted [63].

Antes de profundizar en conceptos de acidez de catalizador y mecanismos de reacción, merece la pena recordar los conceptos de centros ácidos Lewis y Brønsted. Los carbocationes pueden formarse en estos dos centros ácidos, siendo los centros ácidos Brønsted donores de protones y los centros Lewis aceptores de electrones. La constitución del carbocatión en uno u otro centro ácido se representa en la *Figura 2.7*, ejemplo que muestra cómo una olefina produce un ion carbonio etilo por reacción con un protón donado por un centro ácido Brønsted (izquierda). De manera alternativa, un centro Lewis puede aceptar un electrón (o ion hidruro) de un alcano (etano) para producir el mismo ion carbonio etilo [64].

1,2-PDO). Así mismo, el 2-PO únicamente se puede obtener a partir del 1,2-PDO, pues es el único que presenta grupo hidroxilo central.

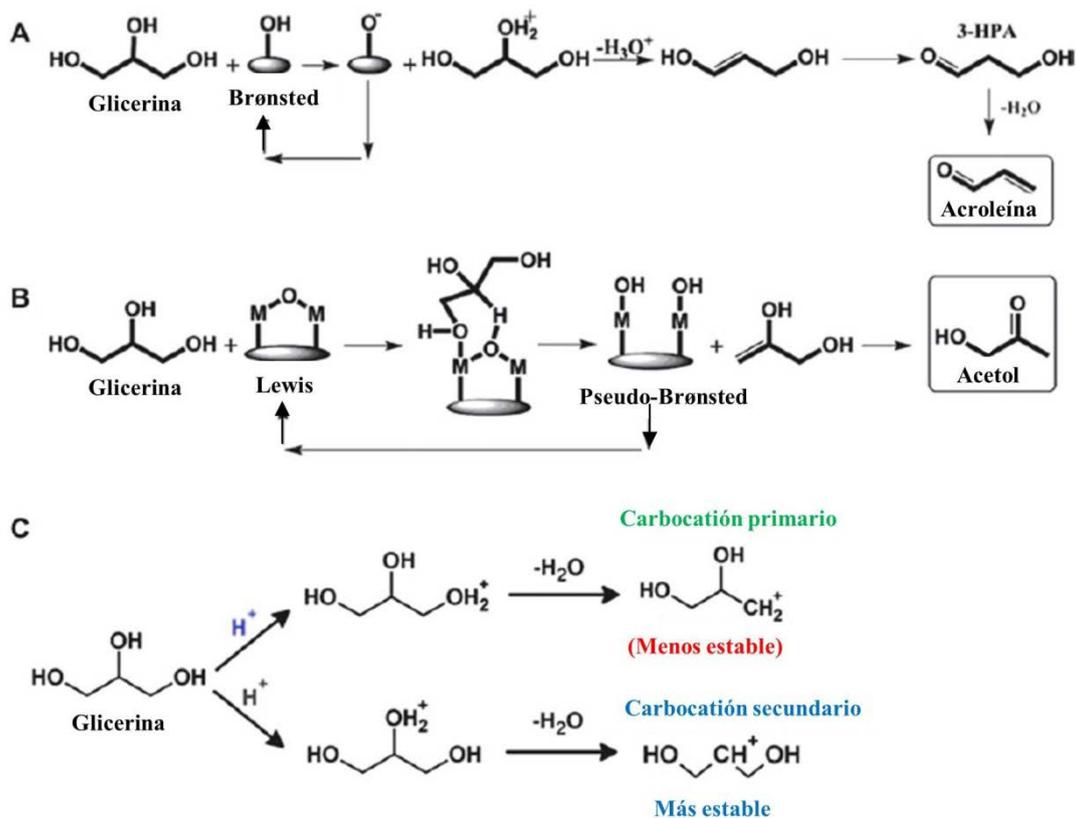


Figura 2.8. Mecanismos de deshidratación de glicerina en (A) centros Brønsted, (B) centros Lewis. (C) Estabilidad del carbocación. Adaptado del trabajo de Alhanash et al [63].

En esta Tesis Doctoral se han utilizado distintos sistemas catalíticos que han generado variedad de productos líquidos valiosos a partir de glicerina a partir de diferentes rutas de reacción. A continuación, se explicarán con más detalle los mecanismos de reacción estudiados, así como los productos derivados de glicerina más relevantes obtenidos en este trabajo.

2.4.1.1. Mecanismos de reacción

La producción de los diferentes productos líquidos valiosos a partir de glicerina involucra diferentes rutas de reacción, tanto en fase líquida como en gaseosa, que en ocasiones interactúan entre sí. Este sería el caso, por ejemplo, de sistemas de reacción sin aporte externo de H_2 , en el que todo el H_2 presente en el medio, que permite la hidrogenación de los diferentes compuestos involucrados, procede de la reacción de reformado en fase acuosa de la glicerina [24].

En la Figura 2.9 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra un esquema extraído y adaptado del trabajo de Gandarias et al [30], que incluye todas las posibles rutas de reacción en el proceso de hidrogenólisis de glicerina en fase líquida, así como los productos derivados de reacciones de degradación que pueden ocurrir de manera simultánea. En

dicho trabajo se observó que no sólo la función metálica y la función ácida del soporte tenían una influencia en la ruta catalítica, sino que, en ocasiones, la sinergia de estas dos funciones marcaba también el mecanismo de reacción a seguir. Por ello, se han indicado en el esquema de la ruta de reacción aquellas etapas en las que la función metálica (*Me*) o la acidez del soporte (*Soporte*) son determinantes, así como aquellas en las que la sinergia de estas dos funciones es relevante (*Me/Soporte*).

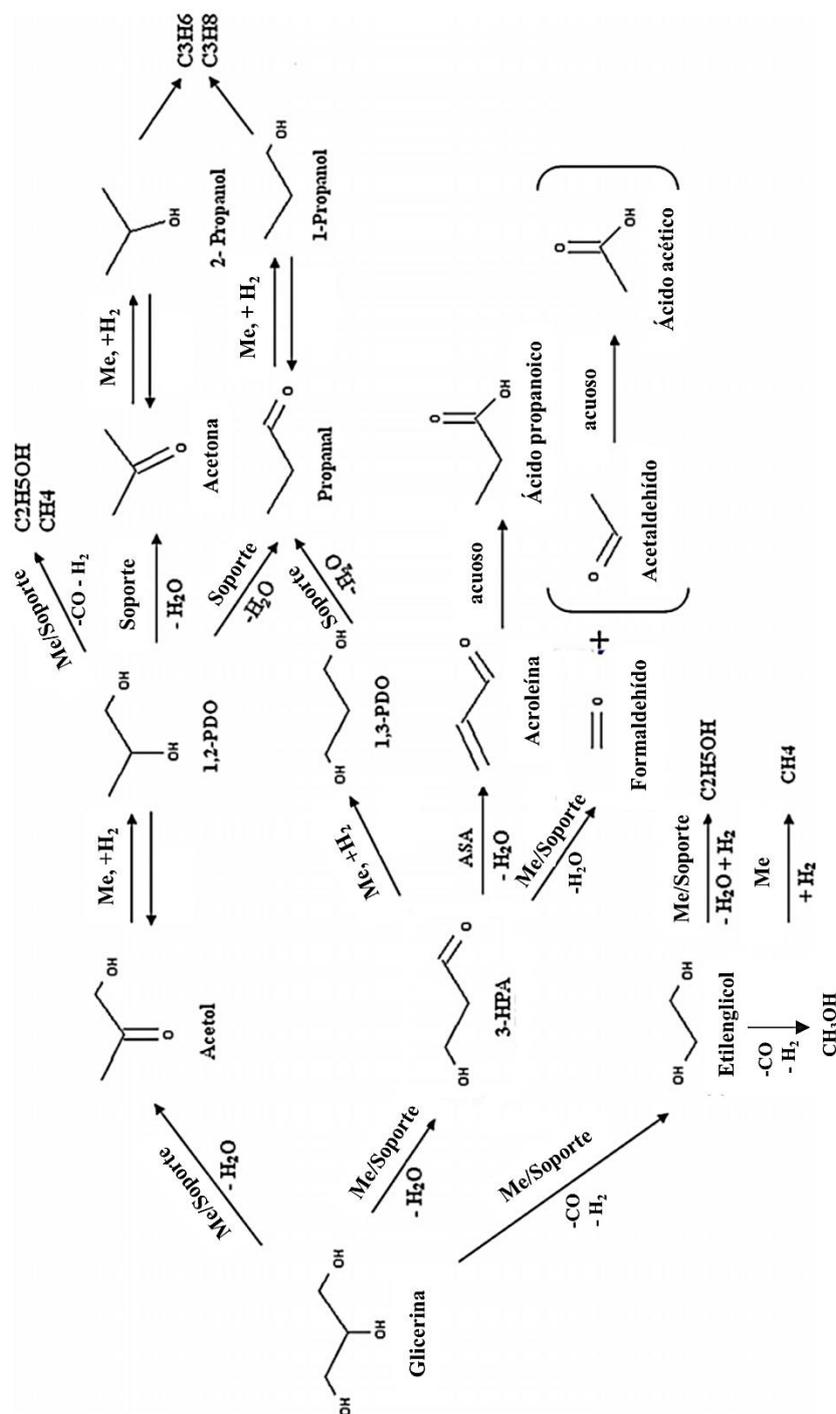


Figura 2.9. Esquema de ruta de reacción para la hidrogenólisis de glicerina y reacciones de degradación. Adaptado del trabajo de Gandarias et al [30]

Aunque se considera que en las reacciones en fase líquida la deshidratación de la glicerina es catalizada por los sitios ácidos (o básicos, según el sistema catalítico), algunos autores han observado que los metales de transición (Pt, Ru, Cu, entre otros) pueden estar también involucrados en la etapa de deshidratación y no únicamente en la etapa de hidrogenación, como se creía. Numerosos trabajos observaron que las especies metálicas de los catalizadores empleados afectaban significativamente la selectividad a 1,2-PDO en mayor medida que las propiedades ácido-base del catalizador [65-72]. También es posible que el metal soportado únicamente provea de sitios activos para catalizar la reacción de deshidratación a acetol a temperaturas a las que es posible que esta reacción tenga lugar [34].

A continuación, se detallarán los productos líquidos valiosos más destacados obtenidos en la presente Tesis Doctoral.

2.4.1.2. Glicerina a acetol

El acetol ($C_3H_6O_2$) es un compuesto orgánico del grupo de las cetonas, también denominado como hidroxiacetona, que muestra una elevada reactividad y que contiene grupos funcionales hidroxilo y carbonilo. Se trata de una sustancia higroscópica y miscible con disolventes polares. La primera síntesis de acetol se llevó a cabo mediante reacción de bromoacetato y formato/acetato de sodio/potasio, seguido de hidrólisis del éster por alcohol metílico. Sin embargo, actualmente puede producirse a partir de la deshidratación de la glicerina, deshidrogenación de 1,2-PDO o por oxidación directa de acetona [73].

El acetol se emplea en la síntesis orgánica de productos químicos intermedios o compuestos iniciadores de reacción, como la deshidratación, hidrogenación, oxidación o polimerización [74]. Su aplicación más frecuente es la obtención de 1,2-PDO por hidrogenación, aunque también se emplea para la síntesis de compuestos como el propanal (propionaldehído), acetona o derivados del furano. También tiene aplicaciones como aditivo en la industria textil y alimentaria como aromatizante o potenciador del sabor, así como en la industria cosmética [73].

La producción de acetol a partir de glicerina está muy influenciada por el tipo de catalizador, siendo el más habitual un catalizador soportado con propiedades ácidas y metálicas. Las propiedades ácido-base del soporte juegan un papel fundamental en la selectividad a acetol. El uso de un soporte ácido como Al_2O_3 , ZrO_2 o SiO_2 favorece la producción selectiva de este compuesto, mientras que los soportes básicos presentan menor selectividad [75]. En presencia de H_2 , bien por aporte externo o bien por producción *in-situ* de éste a través de la reacción de reformado de glicerina, la selectividad a acetol disminuye por la formación de 1,2-PDO mediante su hidrogenación. No obstante, algunos autores observaron que el acetol también puede ser producido empleando un catalizador soportado en un material de acidez moderada, como TiO_2 , ZrO_2 o CeO_2 [76, 77].

2.4.1.3. Glicerina a 1,2-propanodiol

El 1,2-PDO ($C_3H_8O_2$) es un compuesto químico empleado ampliamente en la síntesis de productos farmacéuticos, polímeros, agroquímicos o plásticos, entre otros [78, 79]. En función de su pureza, puede ser empleado también como agente anticongelante, fluido hidráulico, disolvente o como aditivo en la industria alimentaria y cosmética [80].

La producción de 1,2-PDO mediante hidrogenólisis de glicerina en fase líquida ha sido ampliamente investigada, empleando como catalizadores multitud de metales de transición como Pt, Pd, Ru, Cu, Ni o Ir y diferentes soportes ácidos (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 y ZrO_2 , entre otros). Se han estudiado sistemas que emplean presiones elevadas por aporte externo de H_2 [30, 81-89] y también sistemas que emplean únicamente el H_2 formado *in-situ* [55, 81, 90-94] o sistemas sin aporte de H_2 que añaden al medio de reacción moléculas donoras de H_2 [65, 94, 95]. Además, también es posible la obtención de 1,2-PDO en reacciones en fase vapor [24, 96, 97].

Generalmente, para la obtención de 1,2-PDO se requiere un sistema catalítico que presente la capacidad de llevar a cabo tanto la reacción de deshidratación, como la de hidrogenación. Se acepta, en general, que en las reacciones en fase líquida la deshidratación de la glicerina es catalizada en los centros ácidos Lewis del catalizador para formar acetol, que es posteriormente hidrogenado en los metales de transición, como Pt, Ru, Cu o Ni [98, 99]. Como se ha explicado anteriormente, el grupo OH terminal presenta menor impedimento estérico para interactuar con los centros Lewis que el OH central.

Algunos autores han propuesto también que la formación de 1,2-PDO puede catalizarse en centros Brønsted, formándose acetol por deshidratación directa de la glicerina y la posterior tautomerización ceto-enólica [98, 100]. También es posible obtener este producto en condiciones alcalinas (Figura 2.10.a), donde la deshidrogenación del glicerol tiene lugar en primer lugar en los sitios metálicos, asistida por la base para formar gliceraldehído, que se deshidrata a 2-hidroxi-2-propenal en los sitios básicos y produce finalmente 1,2-PDO por hidrogenación en dos pasos del 2-hidroxi-2-propenal [98, 99].

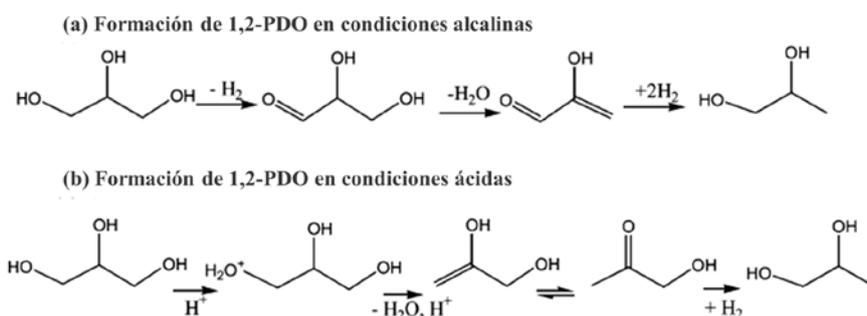


Figura 2.10. Mecanismo de formación de 1,2-PDO en condiciones alcalinas (a) y ácidas (b). Adaptado del trabajo de Besson et al [100]

Los sistemas catalíticos que permiten la obtención de 1,2-PDO son variados, habiéndose observado un excelente comportamiento catalítico en sistemas basados en metales preciosos como Ru, Pt, Rh o Pd [30, 101-104].

Algunos metales de transición de menor coste económico también han mostrado una buena actividad como Cu, Ni y Co y han sido ampliamente estudiados en el proceso de obtención de 1,2-PDO [66, 67, 69, 74]. Los catalizadores de Cu soportado mostraron un buen comportamiento catalítico debido a la gran capacidad hidrogenante de este metal. Los catalizadores de Ni o Co eran también adecuados para el proceso, pero presentaban menor formación de 1,2-PDO debido a la naturaleza de estos metales que favorece la ruptura del enlace C-C, aumentando la formación de otros productos como etilenglicol o etanol [68, 69].

El material empleado como soporte catalítico afecta a la actividad del catalizador, así como a la selectividad a 1,2-PDO, influenciando parámetros como el tamaño de partícula del metal, la acidez total del catalizador o la capacidad del catalizador para reaccionar con la glicerina, afectando así a las rutas de reacción [105, 106].

En la *Tabla 2.1* se muestra un resumen bibliográfico de diversos procesos de producción de 1,2-PDO a partir de glicerina, empleando diferentes catalizadores metálicos. En primer lugar, se muestran los resultados correspondientes a catalizadores basados en metales preciosos en atmósfera de H₂, seguido de catalizadores soportados de metales de transición en esta misma atmósfera. Por último, se pueden observar los resultados de varios trabajos en atmósfera no reductora con ayuda de una sustancia donora de H (especie que cede sus H e interviene en la reacción química), en la que el H₂ necesario para las reacciones de hidrogenación se produce *in-situ* a partir de la reacción de reformado en fase acuosa de la glicerina, con la ayuda de la especie donora de H.

Tabla 2.1. Tabla resumen de formación de 1,2-PDO a partir de glicerina empleando diferentes catalizadores. Extraído del trabajo de Sun et al [34]

Catalizador	Temp (°C)	P (atm)	Medio (gas + donador H)	m _{gli} /m _{cata} (g/g)	Tiempo (h)	χ _{gli} (%)	S _{1,2-PDO} (%)	Ref
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	220	45	H ₂	6,0	24	19,8	31,9	[30]
Rh/SiO ₂	120	80		27,8	10	19,6	34,6	[101]
Rh/Re-SiO ₂	120	80		27,8	2	38,4	46,9	[102]
Ru/CeO ₂	180	50		12,5	10	85,2	62,7	[103]
Ir/C	180	50		10,1	24	85,0	76,0	[107]
Cu/ZrO ₂	200	21		16,7	8	65,3	89,6	[108]
Cu/Al ₂ O ₃	220	50		10	6	61	93,3	[67]
Cu/MgAlO	180	30		7,1	20	80	98,2	[109]
Co/ZnAlO	200	20		13,3	12	70,6	57,8	[68]
Raney Ni	190	10		4	20	63	77	[69]
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	220	45	N ₂ + Ác. fórmico	10,9	24	89,9	81,6	[65]
Pt/NaY	230	1	Inerte	5,3	15	85,4	64	[110]
Pd/Fe ₂ O ₃	180	5	N ₂ +2-PO	5,1	24	100	94	[111]
Pd/Co ₃ O ₄	180	5	N ₂ + 2-PO	6,1	24	100	64	[72]

2.4.1.4. Glicerina a 1,3-propanodiol

El 1,3-PDO ($C_3H_8O_2$) es comercialmente el producto de hidrogenólisis de glicerina más valioso, tal y como se ha visto previamente en la *Figura 2.6*. Se emplea en resinas, refrigerantes de maquinaria, tintas acuosas, entre otras aplicaciones. Sin embargo, es mayoritariamente empleado como monómero en la síntesis de nuevos tipos de poliésteres, como politrimetilen tereftalato, polipropileno tereftalato o el nuevo polímero de *Dupont*, politrimetileno furan dicarboxilato [58, 98].

La producción mundial de este compuesto es aproximadamente de 10^5 toneladas/año, que se obtienen mayoritariamente por la hidroformilación/hidrogenación de óxido de etileno, hidratación/hidrogenación de acroleína y/o fermentación de glicerina o glucosa [112]. Se ha estudiado diferentes tecnologías para la obtención de 1,3-PDO a partir de glicerina, pero el mayor desafío que presentan es la obtención de este compuesto de manera selectiva, pues en ese aspecto son poco competitivas industrialmente.

Los catalizadores empleados para la obtención de 1,3-PDO están formados por un metal noble como Rh, Ru, Ir o Pt, que facilitan la reacción de hidrogenación, y un promotor oxofílico, como W o Re [27, 45, 80, 81, 102, 113-116]. La bibliografía sugiere que estos promotores podrían aportar acidez Brønsted mediante las estructuras WO_x y ReO_x , favoreciendo la protonación del grupo OH secundario, que presenta mayor afinidad con los protones [117]. Estas estructuras oxofílicas también presentarían una función de anclaje y estabilizadora para la glicerina, que permitiría deslocalizar la carga negativa requerida para la formación del carbocatión intermedio [114]. Los catalizadores basados en metales no nobles (como Cu, Ni o Pd) han sido poco estudiados para la obtención de 1,3-PDO a partir de glicerina, dada su peor selectividad en comparación con los metales nobles, por lo que existen pocos trabajos previos dedicados a éstos [118, 119].

Generalmente se acepta que la ruta de reacción que sigue la glicerina para formar 1,3-PDO es la deshidratación a 3-HPA y posterior hidrogenación, siendo necesario un catalizador ácido para la primera etapa de deshidratación, particularmente uno que presente acidez tipo Brønsted [34, 62, 98]. El mayor reto para convertir glicerina en 1,3-PDO es dotar a los catalizadores de la selectividad a interaccionar con el grupo hidroxilo secundario, dejando el grupo terminal intacto.

La elevada selectividad a 1,3-PDO obtenida en algunos trabajos parecía contradecir la relevancia de los centros Brønsted en esta ruta. Los últimos trabajos muestran que los catalizadores más adecuados para la obtención de 1,3-PDO contenían un metal noble de Pt y un metal oxofílico [98, 120, 121] y que no siempre eran los más efectivos aquellos que presentaran mayor acidez Brønsted. En estos casos, el Pt servía como sitio para activar el H_2 y distribuirlo por la superficie del catalizador. Mientras que la función del W era más variable en función del sistema catalítico estudiado, pudiendo aportar acidez Brønsted por deslocalización de la carga negativa requerida para la formación de estos centros, así como contribuyendo al anclaje de la glicerina a la estructura catalítica. Esta combinación de un metal oxofílico con un metal noble, generaba catalizadores bifuncionales, en los que los sitios ácidos se formaban por la interacción entre el metal oxofílico y la molécula del agua (por ejemplo, Pt-W-OH).

Actualmente se ha establecido que existen dos posibles rutas para la obtención de este compuesto a partir de glicerina dadas las observaciones en diferentes trabajos. La primera, como

se ha explicado, por deshidratación/hidrogenación; la segunda, por hidrogenólisis directa de la glicerina a este compuesto mediante un alcóxido terminal [58, 115].

En los sistemas catalíticos que siguen la ruta por etapas de deshidratación/hidrogenación, el primer paso involucra la protonación inicial del grupo hidroxilo que marca la formación del carbocatión [122, 123], seguida de la activación del H₂ en la fase metálica. Esta reacción ácida es la etapa limitante que marca la selectividad a 1,2-PDO o a 1,3-PDO. Si el grupo hidroxilo primario es eliminado, se obtendrá 1,2-PDO mediante hidrogenación del acetol. En cambio, si se elimina el grupo hidroxilo secundario, se formará 1,3-PDO por hidrogenación del 3-HPA. La formación de acetol es termodinámicamente más estable que la formación de 3-HPA [98], compuesto muy inestable y reactivo. Por ello, aunque la deshidratación del alcohol secundario ocurra a través de un carbocatión más estable, el 3-HPA es raramente observado en la fase líquida [124, 125].

Los catalizadores aptos para la segunda posible ruta de hidrogenólisis directa han de presentar tres sitios activos distintos para la hidrogenación, para la deshidratación y un sitio para formar el alcóxido adsorbido en el carbono terminal, como las proporcionadas por las redes de metales oxofílicos como WO_x y ReO_x. Esta última etapa de hidrogenólisis ocurre en la interfaz entre el metal y el sitio interfacial activado. Aunque la obtención de 1,3-PDO mediante la ruta de deshidratación/hidrogenación ha sido muy estudiada, existen algunos aspectos relacionados con ese mecanismo de reacción que no están totalmente claros, por lo que algunos autores propusieron la posibilidad de la hidrogenólisis directa.

La *Figura 2.11* muestra una propuesta de mecanismo de hidrogenólisis directa para la obtención de 1,3-PDO, estudiado en diferentes trabajos por el grupo de Tomishige [115, 120]:

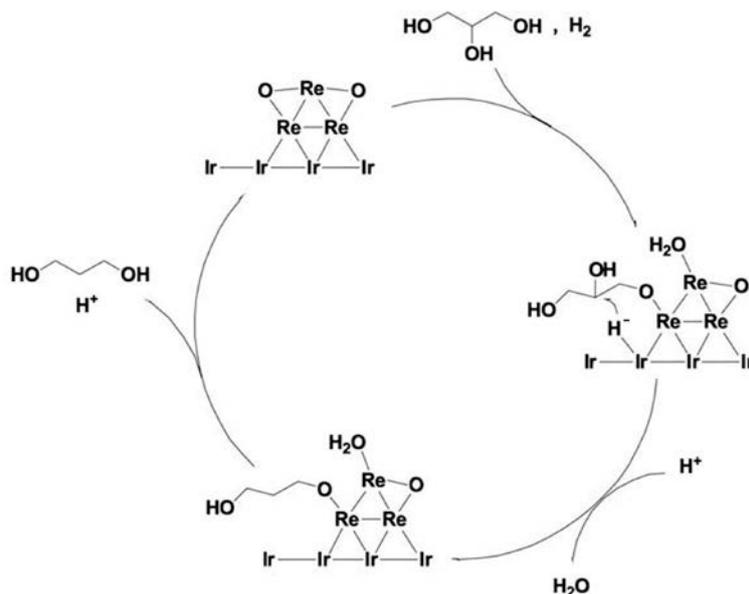


Figura 2.11. Propuesta de mecanismo de hidrogenólisis directa a 1,3-PDO. Extraído del trabajo de Nakagawa et al [120]

1. En primer lugar, la glicerina es adsorbida en la superficie de la estructura ReO_x formando un alcóxido terminal. La formación de alcóxidos primarios es preferible a los secundarios como resultado del impedimento estérico resultante entre la estructura oxofílica y el enlace C-OH del carbono secundario.

2. Mientras, el hidrógeno sería activado en la superficie del Ir para formar especies hidruro.

3. El alcóxido anclado entre la interfaz Ir-ReO_x sería atacado por estos hidruros y los grupos OH del alcóxido serían eliminados por liberación de una molécula de agua.

4. Finalmente, la hidrólisis del alcóxido reducido produciría el diol.

En la *Figura 2.12* se muestra de manera esquematizada cómo transcurriría este mecanismo de hidrogenólisis directa de glicerina tanto para la formación del 1,3-PDO, como para el 1,2-PDO, pudiendo apreciarse cómo estéricamente es más difícil que esta segunda ruta tenga lugar mediante este mecanismo.

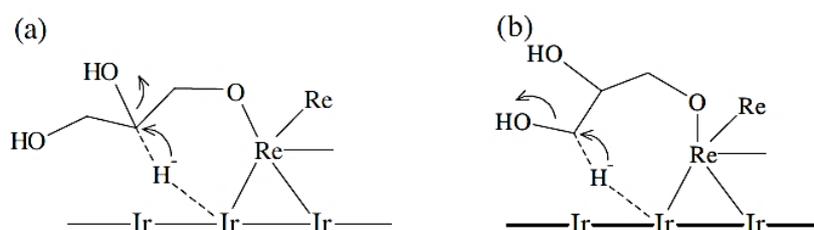


Figura 2.12. Mecanismo de hidrogenólisis directa de glicerina: a) Glicerina a 1,3-PDO, b) Glicerina a 1,2-PDO. Extraído de trabajo de Amada et al [115]

La *Tabla 2.2* muestra un resumen de diversos trabajos que han estudiado la formación en reactores discontinuos de 1,3-PDO, empleando para ello diferentes catalizadores oxofílicos.

Tabla 2.2. Tabla resumen de formación de 1,3-PDO a partir de glicerina en reactores discontinuos empleando diferentes catalizadores. Extraído del trabajo de Sun et al [34]

Catalizador	Temp (°C)	H ₂ (atm)	Disolvente	m _{gli} /m _{cata} (g/g)	Tiempo (h)	χ _{gli} (%)	S _{1,3-PDO} (%)	Ref
Ir-ReO _x /SiO ₂	120	80	H ₂ O	26,7	36	81	46	[120]
Rh-ReO _x /SiO ₂	120	80	H ₂ O	26,7	5	42	20	[126]
Pt-WO ₃ /ZrO ₂	170	80	DMI*	2,8	18	85,8	28,2	[127]
Pt/WO _x -TiO _x	180	55	H ₂ O	4	12	18,4	40,3	[128]
Pt-AlO _x /WO _x	180	30	H ₂ O	0,9	10	90	44	[129]
Pt/WO _x -Al ₂ O ₃	180	50	H ₂ O	0,9	12	89	35	[130]
Pt/WO _x -Al ₂ O ₃	200	45	H ₂ O	6,1	24	51,9	53,1	[27]

* DMI: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

2.4.1.5. Glicerina a acroleína

La acroleína (C₃H₄O) es el aldehído insaturado más simple. Se trata de un líquido ligeramente amarillento que presenta un olor característico. Se emplea como reactivo químico o intermedio en la industria para la producción de una amplia variedad de productos, como metionina, diversos polímeros, 1,3-PDO o piridina [27]. Aunque existen diferentes rutas para producir acroleína, la mayoría involucran el uso de compuestos derivados de los combustibles

fósiles, por lo que la conversión de glicerina a acroleína se plantea como una de las mejores alternativas para su valorización.

Este compuesto, tal y como se muestra en la *Figura 2.9*, se produce por deshidratación de la glicerina en presencia de centros ácidos Brønsted, produciendo 3-HPA que es nuevamente deshidratado para dar acroleína [60, 131-134]. La adsorción del grupo OH primario en el protón Brønsted es tan fuerte que no se detecta la formación de acetol. Sin embargo, la adsorción del grupo OH secundario es moderada, formando 3-HPA, que es posteriormente deshidratado con facilidad por su elevada reactividad [124, 135]. En base a estos trabajos, parece evidente que la etapa cinéticamente limitante es la primera deshidratación y la conversión de glicerina a 3-HPA o acetol está determinada por el grupo OH que es adsorbido primeramente en los centros ácidos. Por ello, es determinante controlar esa primera etapa fomentando las reacciones en los centros Brønsted para poder, obtener acroleína de manera más selectiva.

La producción de acroleína a partir de glicerina se lleva a cabo empleando como alimentación una mezcla de agua y glicerina. Sin embargo, trabajar en medio acuoso presenta como desventaja principal la posible formación de ácido propanoico por oxidación de la acroleína en este medio [30, 136, 137].

La *Tabla 2.3* muestra un resumen de diversos trabajos en los que se han empleado diferentes sistemas catalíticos y condiciones de reacción para la obtención selectiva de acroleína.

Tabla 2.3. Tabla resumen de formación de acroleína a partir de glicerina empleando diferentes catalizadores y reactores continuos. Extraído del trabajo de Galadima et al [103]

Catalizador	Condiciones reacción	Acidez (mmol/g)	χ_{gli} (%)	$S_{Acroleína}$ (%)	Ref
50 % SiO ₂ -TiO ₂	10 % mol. gli/agua GHSV = 400 h ⁻¹ T = 315 °C	1,10	30	40	[141]
10% ZrO ₂ -SiO ₂		1,87	75	35	
5 % WO _x /P-ZrO ₂	20 % gli. N ₂ /Aire = 7:3 WHSV= 2,6 h ⁻¹ T = 300 °C	3,72	97	57	[149]
30 % WO _x /P-ZrO ₂		4,91	100	82	
29 % NiSO ₄ /SiO ₂ (Aire)	20 % gli, GHSV = 873 h ⁻¹ T = 340 °C	0,66	89,2	62,1	[150]
29 % NiSO ₄ /SiO ₂ (N ₂)			65,5	62,6	
2,4 % WO ₃ /0,6 % SiO ₂ /ZrO ₂	Gli/agua = 2,3:46,3. En N ₂ . GHSV = 2900 h ⁻¹ T = 300 °C,	*	100	65	[151]
2 %SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Gli/O ₂ /H ₂ O/He = 2:4:40:54 GHSV = 18000 h ⁻¹ . T = 360 °C,	*	95	10	[152]

* No cuantificado

Se han estudiado diferentes tipos de catalizadores para la obtención de acroleína a partir de glicerina, como óxidos mixtos [138-140] y óxidos metálicos ácidos modificados [141], catalizadores heteropoliácidos (HPAs) [61, 142, 143] y zeolitas [144-148]. Aunque los óxidos metálicos y los óxidos modificados muestran una buena actividad y selectividad a acroleína, su actividad está muy influenciada por las condiciones de activación del catalizador. Así mismo, aunque la naturaleza de los sitios Brønsted de los HPAs y sus propiedades texturales son claramente ventajosas, produciendo elevados rendimientos a acroleína, aún no han alcanzado su

máximo potencial por la corta vida útil de estos catalizadores y su tendencia a formación y deposición de coque. Finalmente, las zeolitas presentan también acidez tipo Brønsted y tienen la gran ventaja de poder modificar sus propiedades estructurales y ácidas para aumentar la selectividad a acroleína, sin embargo la presencia de centros Lewis y la deposición de coque durante la reacción tendrían efectos negativos.

2.4.1.6. Glicerina a etilenglicol

El etilenglicol ($C_2H_6O_2$) es el diol más simple y posee algunas propiedades únicas debido a su estructura química: dos grupos hidroxilo en posiciones adyacentes a lo largo de la cadena de hidrocarburo [153]. Es un compuesto higroscópico, incoloro, inodoro y relativamente poco volátil con baja viscosidad. Es completamente miscible con disolventes polares y ligeramente soluble con algunos disolventes apolares, como benceno, tolueno, dicloroetano o cloroformo [154]. Este compuesto presenta una amplia variedad de aplicaciones y usos, entre los que destacan los productos anticongelantes, como difusor de calor, aplicaciones como disolvente y en la síntesis de poliésteres, así como síntesis de otros productos químicos (glicoxal, ácido glicólico, metil glicolato, entre otros) o síntesis de hidrógeno [155].

El etilenglicol es un importante intermedio de reacción empleado en un gran número de procesos industriales (sector energético y automovilístico, industria del plástico o industria química, entre otros). Dadas sus propiedades únicas y su versatilidad, se han estudiado diversas rutas de síntesis, tanto catalíticas como no catalíticas. Actualmente, su producción deriva de combustibles fósiles fundamentalmente, pero las fuentes de origen biomásico están ganando protagonismo [155].

La producción de etilenglicol fue desarrollada inicialmente por *Carbide Company* mediante oxidación en fase vapor de etileno a óxido de etileno, precursor del etilenglicol. Actualmente, sigue siendo la hidratación del óxido de etileno la vía de síntesis más empleada [156, 157]. Así mismo, el óxido de etileno también puede producirse a partir de hidrocarburos derivados del craqueo del petróleo. Sin embargo, por motivos medioambientales y por agotamiento futuro de los recursos fósiles, se están desarrollando nuevas vías de obtención de etilenglicol medioambientalmente más sostenibles y respetuosas.

La hidrogenólisis de polioles ha emergido como una ruta prometedora para la obtención de combustibles líquidos y productos químicos de valor añadido, como es en este caso el etilenglicol. La obtención de etilenglicol, junto con 1,2-PDO y 1,3-PDO, mediante hidrogenólisis catalítica ha sido objeto de estudio por el gran interés que despierta [158, 159].

Se han estudiado diferentes sistemas catalíticos para la obtención de dioles a partir de glicerina, especialmente catalizadores bifuncionales, con capacidad de deshidratación e hidrogenación. Entre estos catalizadores se encuentran los basados en Ru, Pd o Ni soportados en materiales ácidos, que fomentan la reacción de ruptura del enlace C-C mediante la reacción de craqueo ácido para la formación de etilenglicol [78, 160].

La *Tabla 2.4* incluye algunos de los procesos catalíticos estudiados para la obtención de etilenglicol a partir de la hidrogenólisis de glicerina.

Tabla 2.4. Tabla resumen de formación de etilenglicol a partir de glicerina empleando diferentes catalizadores. Extraído del trabajo de Yue et al [155]

Catalizador	Temp. (°C)	H ₂ (bar)	Tiempo (h)	χ _{gli} (%)	S _{Etilenglicol} (%)	Ref
10%Ni/γ-Al ₂ O ₃	180	80	24	11	20,0	
Ru+5%Ni/γ-Al ₂ O ₃	180	80	24	12	12,0	[161]
Ir+5%Ni/γ-Al ₂ O ₃	180	80	24	9	35	
Ru/TiO ₂	200	40	12	81,7	12,7	
Ru/Al ₂ O ₃	200	40	12	80,8	11,5	[159]
Ru/grafito	200	40	12	16,0	18,3	
Cu-ZnO	200	42	12	22,5	1,3	[162]
Ru/C	200	80	10	29,1	40,0	[78]

2.4.1.7. Glicerina a etanol

El etanol (C₂H₅OH) es un alcohol líquido incoloro, producido generalmente a partir de la fermentación de diferentes materiales biológicos. Es una sustancia miscible con agua y la mayoría de disolventes orgánicos, siendo bien conocidas su diversidad de aplicaciones, entre las que destacan la industria alimentaria e industria sanitaria, así como industria cosmética y tabaquera, entre otras [163]. Generalmente, se produce por la fermentación de una amplia variedad de materiales biológicos, como trigo, cebada, maíz, madera o caña de azúcar.

En los últimos años, el uso del bioetanol como alternativa renovable a la gasolina ha ganado protagonismo. Se emplea como combustible para motores diseñados especialmente para ello, o bien se mezcla con la gasolina convencional para usarse en motores sin necesidad de modificaciones. Las mezclas más típicas con gasolina contienen un 10 % en volumen de etanol por 90 % en volumen de gasolina. Dado que el etanol es un compuesto con un elevado índice de octano (2,5-3 puntos por encima del valor de la gasolina) y tiene un alto contenido en oxígeno (aproximadamente 35 % en peso), permite realizar una combustión más completa, generando menor cantidad de emisiones [164].

La producción de bioetanol se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos, que incluyen hidrólisis de biomasa, fermentación y destilación. Las alimentaciones son también variables, marcando el tipo del potencial biocombustible: caña de azúcar o trigo (bioetanol de primera generación); biomasa lignocelulósica (bioetanol de segunda generación); microalgas y otras alimentaciones de origen biomásico o residuos urbanos (biocombustible de tercera generación).

Sin embargo, recientemente también se están investigando medios de obtención de bioetanol mediante procesos catalíticos, como la conversión catalítica de corrientes gaseosas a partir de biomasa (CO₂, CO/H₂) o los procesos de reformado e hidrogenólisis de alcoholes.

En concreto, se podría obtener etanol de los procesos de reformado y/o hidrogenólisis de etilenglicol [165-167]. El etanol se obtendría por sucesiva deshidratación/hidrogenación del etilenglicol. Para ello, se requiere de un catalizador bifuncional, ácido y con función metálica,

que pudiera catalizar ambas reacciones de manera adecuada. Además, es posible obtener etanol a partir de 1,2-PDO por ruptura del enlace C-C [30, 168].

2.4.1.8. Glicerina a acetona

La acetona (C_3H_6O) es un compuesto químico del grupo de las cetonas que se encuentra naturalmente en el medio ambiente y uno de los disolventes industriales más importantes. Se evapora con facilidad, es inflamable y soluble en agua y a temperatura ambiente se presenta como un líquido incoloro de olor característico.

Se emplea como disolvente en la fabricación de plásticos y otros productos industriales, fibras y medicamentos, así como en la industria textil, cosmética y de cuidado personal. La acetona también está presente naturalmente en nuestro cuerpo, como subproducto del metabolismo [169]. Así mismo, permite obtener alcohol diacetona, isoforona, acrilato de metilo o bisfenol [170].

La deshidrogenación de 2-propanol (2-PO) desplazó en los años 20 del pasado siglo al proceso típico de fermentación ABE (aceto-butílica-etílica) por el que se producía acetona, butanol y etanol a partir de carbohidratos como el almidón y la glucosa. De esta manera, la acetona puede obtenerse del 2-propanol por deshidrogenación catalítica o por oxidación catalítica. Con el avance la industria petroquímica, el 2-PO es un compuesto en abundancia y con un precio competitivo, por lo que es la materia prima mayoritaria para la producción de acetona [170].

Sin embargo, en el contexto de la biorrefinería, resulta interesante encontrar vías de producción de acetona de una manera renovable y sostenible. Así, por ejemplo, la deshidratación catalítica de 1,2-PDO (mostrada en el mecanismo propuesto en la *Figura 2.9*) permitiría la obtención de acetona y propionaldehído (o propanal), compuesto químico también de gran interés que compite con la ruta de reacción para dar acetona. Cuando en la deshidratación se elimina el grupo hidroxilo primario se obtiene acetona, mientras que si se elimina el grupo hidroxilo secundario, se tendría propanal. Este 1,2-PDO podría ser producto de la hidrogenólisis de glicerina, por lo que una vez más se demuestra la versatilidad de este triol para producir diferentes productos químicos de valor añadido.

Si bien no hay estudios específicos para la acetona, sí hay literatura referente a sistemas catalíticos para la obtención de propanal, que a su vez presentan acetona como producto lateral. Así, se han probado catalizadores basados en HPAs [170], zeolitas [171], otros materiales de elevada acidez [172] o incluso rutas biológicas [173, 174]. Además de la acidez del catalizador, sería preferible emplear un catalizador que fuera selectivo al carbono primario del 1,2-PDO para llevar la deshidratación a través del grupo hidroxilo primario y poder formar así acetona de manera selectiva frente al propanal.

A lo largo de este capítulo se ha mostrado la gran variedad de sistemas catalíticos que son estudiados para la obtención de productos líquidos valiosos mediante el proceso de hidrogenólisis de glicerina, especialmente propanodiolos, etilenglicol o acroleína.

En esta Tesis Doctoral se han sintetizado y empleado catalizadores y soportes que no han sido estudiados en profundidad en la hidrogenólisis de glicerina, con el objeto de determinar la idoneidad de éstos para dicho proceso.

Se han investigado dos fases metálicas activas diferentes (Ni y Pt), así como diferentes soportes catalíticos (CeO_2 , AlMgO_x , zeolita X, zeolita LTA, zeolita ZSM-5 y $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$), con propiedades físico-químicas distintas, con el objeto de determinar la influencia de dichas propiedades en la conversión de glicerina y la selectividad a los productos líquidos de interés, además de valorar la estabilidad estructural de los catalizadores en el medio de reacción y su influencia en la actividad.

Todo esto, junto con la modificación de las atmósferas de reacción según el sistema catalítico estudiado (con H_2 generado *in-situ* y con aporte externo de H_2), ha permitido el estudio de los diferentes mecanismos de reacción llevados a cabo y determinar qué catalizadores son más adecuados para la obtención de cada producto líquido.

2.5. Bibliografía

- [1] F. Cherubini, The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1412-1421.
- [2] M. Ayoub, A.Z. Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2671-2686.
- [3] *Resumen del Plan de Energías Renovables (2011-2020)*. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Gobierno de España.
- [4] J.A. Roca, *Informe WEO 2018 de la AIE, El periódico de la energía*. Recuperado de: <https://elperiodicodelaenergia.com/informe-weo-2018-de-la-aie-dos-tercios-de-la-generacion-electrica-mundial-provendra-de-fuentes-renovables-en-2040/>, 2018.
- [5] I.E. Agency, Global shifts in the energy system, *World Energy Outlook 2017*, 2017.
- [6] C. Davis, Lower 48 Oil, Natural Gas to Dominate Global Supply into 2020s, Says IEA. NGI, Natural Gas Intelligence. Recuperado de: <https://www.naturalgasintel.com/articles/116479-lower-48-oil-natural-gas-to-dominate-global-supply-into-2020s-says-iea>, 2018.
- [7] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, The Path Forward for Biofuels and Biomaterials, *Science*, 311 (2006) 484-489.
- [8] A.R. Morais, R. Bogel-Lukasik, Green chemistry and the biorefinery concept, *Sustainable Chemical Processes*, 1 (2013) 18.
- [9] Nippon Paper Group, What is a biorefinery? Recuperado de: <https://www.nipponpapergroup.com/english/research/organize/biomass.html>
- [10] S.V. Vassilev, C.G. Vassileva, V.S. Vassilev, Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, *Fuel*, 158 (2015) 330-350.
- [11] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, Transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación, *Madera y bosques*, 20 (2014) 11-24.
- [12] C.J. Barrett, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 111-118.
- [13] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 1502-1514.
- [14] J.F. X. Lancrenon, An innovation in glycerine purification, *Biodiesel Magazine*, (2008).
- [15] A. ValienteTorres, *Tesis Doctoral: Valorización de glicerina mediante reformado en fase acuosa con catalizadores basados en níquel*, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 2013.

- [16] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, Hydrogen production from glycerol: An update, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009) 2600-2604.
- [17] S. Fernando, S. Adhikari, K. Kota, R. Bandi, Glycerol based automotive fuels from future biorefineries, *Fuel*, 86 (2007) 2806-2809.
- [18] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, 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 (2005) 171-186.
- [19] I. Coronado, M. Stekrova, M. Reinikainen, P. Simell, L. Lefferts, J. Lehtonen, A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11003-11032.
- [20] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [21] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol, *Chemical Engineering Journal*, 299 (2016) 431-448.
- [22] P.V. Tuza, R.L. Manfro, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni–Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors, *Renewable Energy*, 50 (2013) 408-414.
- [23] B.C. Miranda, R.J. Chimentão, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F.L. Bonillo, J.E. Sueiras, Conversion of glycerol over 10%Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 464-480.
- [24] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [25] B. Meryemoglu, B. Kaya, S. Irmak, A. Hesenov, O. Erbatur, Comparison of batch aqueous-phase reforming of glycerol and lignocellulosic biomass hydrolysate, *Fuel*, 97 (2012) 241-244.
- [26] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure, *Applied Catalysis A: General*, 371 (2009) 60-66.
- [27] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M.B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux, P.L. Arias, New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol, *Journal of Catalysis*, 323 (2015) 65-75.
- [28] J. ten Dam, K. Djanashvili, F. Kapteijn, U. Hanefeld, Pt/Al₂O₃ Ccatalyzed 1,3-Propanediol Formation from Glycerol using Tungsten Additives, *ChemCatChem*, 5 (2013) 497-505.
- [29] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 282 (2015) 179-186.
- [30] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product

selectivity and the reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 248-256.

[31] K. Kongpatpanich, T. Nanok, B. Boekfa, M. Probst, J. Limtrakul, Structures and reaction mechanisms of glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite: a density functional theory study, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13 (2011) 6462-6470.

[32] E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 326-333.

[33] A. Kant, Y. He, A. Jawad, X. Li, F. Rezaei, J.D. Smith, A.A. Rownaghi, Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta, *Chemical Engineering Journal*, 317 (2017) 1-8.

[34] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 75-92.

[35] S. De, B. Saha, R. Luque, Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels, *Bioresource Technology*, 178 (2015) 108-118.

[36] H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, B.-T. Teng, Z.-Q. Bai, C.-H. Zhang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 18-23.

[37] F.G. M. Annesini, W. Guerani, Phase Equilibria of Highly Asymmetric Mixtures Involved in Biodiesel Production, *Chemical Engineering Transactions*, 38 (2014) 67-72.

[38] G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 1549-1551.

[39] L.-Z. Qin, M.-J. Song, C.-L. Chen, Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in a fixed-bed reactor, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1466-1472.

[40] B.M. Moreno, N. Li, J. Lee, G.W. Huber, M.T. Klein, Modeling aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol over Pt/SiO₂-Al₂O₃, *RSC Advances*, 3 (2013) 23769-23784.

[41] Y.T. Kim, J.A. Dumesic, G.W. Huber, Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol: A comparative study of Pt/Zr phosphate and PtReO_x/C, *Journal of Catalysis*, 304 (2013) 72-85.

[42] Z. Fu, Z. Wang, W. Lin, W. Song, S. Li, High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor, *Applied Catalysis A: General*, 547 (2017) 248-255.

[43] M.G. Dohade, P.L. Dhepe, One pot conversion of furfural to 2-methylfuran in the presence of PtCo bimetallic catalyst, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20 (2018) 703-713.

[44] L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti, F. Cavani, Gas-phase cascade upgrading of furfural to 2-methylfuran using methanol as a H-transfer reactant and MgO based catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4418-4427.

- [45] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, One-pot selective conversion of furfural into 1,5-pentanediol over a Pd-added Ir–ReO_x/SiO₂ bifunctional catalyst, *Green Chemistry*, 16 (2014) 617-626.
- [46] K. Huang, Z.J. Brentzel, K.J. Barnett, J.A. Dumesic, G.W. Huber, C.T. Maravelias, Conversion of Furfural to 1,5-Pentanediol: Process Synthesis and Analysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 4699-4706.
- [47] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, Direct catalytic conversion of furfural to 1,5-pentanediol by hydrogenolysis of the furan ring under mild conditions over Pt/Co₂AlO₄ catalyst, *Chemical Communications*, 47 (2011) 3924-3926.
- [48] F. Liu, Q. Liu, J. Xu, L. Li, Y.-T. Cui, R. Lang, L. Li, Y. Su, S. Miao, H. Sun, B. Qiao, A. Wang, F. Jérôme, T. Zhang, Catalytic cascade conversion of furfural to 1,4-pentanediol in a single reactor, *Green Chemistry*, 20 (2018) 1770-1776.
- [49] X. Jin, J. Shen, W. Yan, M. Zhao, P.S. Thapa, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Sorbitol Hydrogenolysis over Hybrid Cu/CaO–Al₂O₃ Catalysts: Tunable Activity and Selectivity with Solid Base Incorporation, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6545-6558.
- [50] X. Chen, X. Wang, S. Yao, X. Mu, Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni–MgO catalysts, *Catalysis Communications*, 39 (2013) 86-89.
- [51] B. Gumina, F. Mauriello, R. Pietropaolo, S. Galvagno, C. Espro, Hydrogenolysis of sorbitol into valuable C3-C2 alcohols at low H₂ pressure promoted by the heterogeneous Pd/Fe₃O₄ catalyst, *Molecular Catalysis*, 446 (2018) 152-160.
- [52] J. Sun, H. Liu, Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts, *Green Chemistry*, 13 (2011) 135-142.
- [53] J. Sun, H. Liu, Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on Ni/C and basic oxide-promoted Ni/C catalysts, *Catalysis Today*, 234 (2014) 75-82.
- [54] M. Rivière, N. Perret, D. Delcroix, A. Cabiacc, C. Pinel, M. Besson, Ru-(Mn-M)O_x Solid Base Catalysts for the Upgrading of Xylitol to Glycols in Water, *Catalysts*, 8 (2018) 331.
- [55] C.H. Zhou, K. Deng, M.D. Serio, S. Xiao, D.S. Tong, L. Li, C.X. Lin, J. Beltramini, H. Zhang, W.H. Yu, Cleaner hydrothermal hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu/oxide catalysts without addition of external hydrogen, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 274-284.
- [56] Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review, *RSC Advances*, 5 (2015) 74611-74628.
- [57] W. Zhou, Y. Zhao, Y. Wang, S. Wang, X. Ma, Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol on Tungstate/Zirconia-Supported Platinum: Hydrogen Spillover Facilitated by Pt(111) Formation, *ChemCatChem*, 8 (2016) 3663-3671.
- [58] C.T.Q. Mai, F.T.T. Ng, G.L. Rempel, Recent advances on the conversion of glycerol to acrolein, 1,3-propanediol, propanol and propylene using acidic heterogeneous catalysts, *Catalysis: Volume 30*, The Royal Society of Chemistry 2018, pp. 176-222.
- [59] U.S. Securities and Exchange Commission, *Quarterly Average Asian Buyer Price for Terephthalic Acid and Monoethylene Glycol (Cents per Pound)*, Recuperado de:

<https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/850429/000085042918000014/chart-a907928ba4b65b8b9ba.jpg>.

[60] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, C. Lancelot, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1922-1925.

[61] L. Ning, Y. Ding, W. Chen, L. Gong, R. Lin, L. Yuan, Q. Xin, Glycerol Dehydration to Acrolein over Activated Carbon-Supported Silicotungstic Acids, *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008) 212-214.

[62] C.T.Q. Mai, F.T.T. Ng, Effect of Metals on the Hydrogenolysis of Glycerol to Higher Value Sustainable and Green Chemicals Using a Supported HSiW Catalyst, *Organic Process Research & Development*, 20 (2016) 1774-1780.

[63] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 11-18.

[64] S. Eser, *Bronsted and Lewis Acid Sites*. Lesson 7: Catalytic Conversion Processes Part 1. Recuperado de: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/bronsted-and-lewis-acid-sites>, College of Earth and Mineral Sciences. Penn State University.

[65] I. Gandarias, J. Requies, P.L. Arias, U. Armbruster, A. Martin, Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 290 (2012) 79-89.

[66] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts, *Catalysis Letters*, 126 (2008) 119-124.

[67] P. Hirunsit, C. Luadthong, K. Faungnawakij, Effect of alumina hydroxylation on glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Cu/Al₂O₃: combined experiment and DFT investigation, *RSC Advances*, 5 (2015) 11188-11197.

[68] X. Guo, Y. Li, W. Song, W. Shen, Glycerol Hydrogenolysis over Co Catalysts Derived from a Layered Double Hydroxide Precursor, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 1458.

[69] A. Perosa, P. Tundo, Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 8535-8537.

[70] J. Zhou, L. Guo, X. Guo, J. Mao, S. Zhang, Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1835-1843.

[71] D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotn, P. Stelmachowski, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Travert, A. Auroux, Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption microcalorimetry studies, *Catalysis Today*, 226 (2014) 167-175.

[72] F. Mauriello, H. Ariga, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, S. Takakusagi, K. Asakura, Exploring the catalytic properties of supported palladium catalysts in the transfer hydrogenolysis of glycerol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167 (2015) 121-131.

[73] R.A. M. H. Mohamad, W. M. Z. W. Yunus, A Review of Acetol: Application and Production, *American Journal of Applied Sciences*, 8 (2011) 1135-1139.

- [74] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 225-231.
- [75] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 186-191.
- [76] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 309 (2009) 71-78.
- [77] A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 620-623.
- [78] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C⁺ an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, 240 (2006) 213-221.
- [79] E.P. Maris, R.J. Davis, Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 328-337.
- [80] J. Chaminand, L.a. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts, *Green Chemistry*, 6 (2004) 359-361.
- [81] I. Gandarias, P.L. Arias, S.G. Fernández, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol, *Catalysis Today*, 195 (2012) 22-31.
- [82] H. Mitta, P.K. Seelam, S. Ojala, R.L. Keiski, P. Balla, Tuning Y-zeolite based catalyst with copper for enhanced activity and selectivity in vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol, *Applied Catalysis A: General*, 550 (2018) 308-319.
- [83] G. Shi, L. Su, K. Jin, New bulk nickel phosphide catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *Catalysis Communications*, 59 (2015) 180-183.
- [84] K.-T. Li, C.-H. Wang, H.-C. Wang, Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on copper core-porous silica shell-nanoparticles, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52 (2015) 79-84.
- [85] Z. Wu, Y. Mao, M. Song, X. Yin, M. Zhang, Cu/boehmite: A highly active catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol, *Catalysis Communications*, 32 (2013) 52-57.
- [86] Y.-S. Feng, C. Liu, Y.-M. Kang, X.-M. Zhou, L.-L. Liu, J. Deng, H.-J. Xu, Y. Fu, Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol catalyzed by supported bimetallic PdCu-KF/ γ -Al₂O₃, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 96-101.
- [87] K. Suthagar, K. Shanthi, P. Selvam, Hydrogenolysis of glycerol over silica-supported copper-nanocatalyst: Effect of precipitating-agent and copper metal-loading, *Molecular Catalysis*, 458 (2018) 307-316.
- [88] L. Niu, R. Wei, H. Yang, X. Li, F. Jiang, G. Xiao, Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu-MgO/USY catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 2230-2235.
- [89] T. Rajkhowa, G.B. Marin, J.W. Thybaut, A comprehensive kinetic model for Cu catalyzed liquid phase glycerol hydrogenolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205 (2017) 469-480.

- [90] F. Cai, D. Pan, J.J. Ibrahim, J. Zhang, G. Xiao, Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor, *Applied Catalysis A: General*, 564 (2018) 172-182.
- [91] D. Roy, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156 (2010) 31-37.
- [92] S. Liu, M. Tamura, Z. Shen, Y. Zhang, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Hydrogenolysis of glycerol with in-situ produced H₂ by aqueous-phase reforming of glycerol using Pt-modified Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst, *Catalysis Today*, 303 (2018) 106-116.
- [93] V.L. Yfanti, A.A. Lemonidou, Mechanistic study of liquid phase glycerol hydrodeoxygenation with in-situ generated hydrogen, *Journal of Catalysis*, 368 (2018) 98-111.
- [94] E.S. Vasiliadou, V.L. Yfanti, A.A. Lemonidou, One-pot tandem processing of glycerol stream to 1,2-propanediol with methanol reforming as hydrogen donor reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 258-266.
- [95] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 237-247.
- [96] L. García, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 20392-20407.
- [97] M.L. Dieuzeide, R. de Urriaga, M. Jobbagy, N. Amadeo, Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol at atmospheric pressure over copper catalysts supported on mesoporous alumina, *Catalysis Today*, 296 (2017) 19-25.
- [98] J. ten Dam, U. Hanefeld, *Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols*, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1017-1034.
- [99] Y. Nakagawa, K. Tomishige, Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 179-190.
- [100] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 1827-1870.
- [101] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shima, K. Kunimori, K. Tomishige, Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen, *Green Chemistry*, 9 (2007) 582-588.
- [102] S. Akira, K. Shuichi, U. Naoyuki, S. Yasunori, F. Ippai, T. Keiichi, Promoting Effect of Re Addition to Rh/SiO₂ on Glycerol Hydrogenolysis, *Chemistry Letters*, 38 (2009) 540-541.
- [103] J. Feng, W. Xiong, B. Xu, W. Jiang, J. Wang, H. Chen, Basic oxide-supported Ru catalysts for liquid phase glycerol hydrogenolysis in an additive-free system, *Catalysis Communications*, 46 (2014) 98-102.
- [104] S.-H. Lee, D.J. Moon, Studies on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions, *Catalysis Today*, 174 (2011) 10-16.
- [105] J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li, Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1458-1464.

- [106] E.S. Vasiliadou, E. Heracleous, I.A. Vasalos, A.A. Lemonidou, Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009) 90-99.
- [107] F. Auneau, S. Noël, G. Aubert, M. Besson, L. Djakovitch, C. Pinel, On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts, *Catalysis Communications*, 16 (2011) 144-149.
- [108] D. Durán-Martín, M. Ojeda, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, Stability and regeneration of Cu–ZrO₂ catalysts used in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *Catalysis Today*, 210 (2013) 98-105.
- [109] Z. Yuan, L. Wang, J. Wang, S. Xia, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 431-440.
- [110] E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen, *Chemical Communications*, (2008) 6011-6012.
- [111] M.G. Musolino, L.A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen, *Green Chemistry*, 11 (2009) 1511-1513.
- [112] G.A. Kraus, *Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol*, CLEAN – Soil, Air, Water, 36 (2008) 648-651.
- [113] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 645-649.
- [114] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P.L. Arias, B.M. Weckhuysen, The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO_x/Al₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 260-272.
- [115] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir–ReO_x/SiO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 117-127.
- [116] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, K. Tomishige, Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir–ReO_x/SiO₂, *Applied Catalysis A: General*, 433-434 (2012) 128-134.
- [117] G. Mitran, T. Yuzhakova, I. Popescu, I.-C. Marcu, Study of the esterification reaction of acetic acid with n-butanol over supported WO₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396 (2015) 275-281.
- [118] L.a.M. Petkovic, J.R. Bielenberg, G. Larsen, A Comparative Study of n-Pentane and n-Butane Isomerization over Zirconia-Supported Tungsten Oxide: Pulse and Flow Studies and DRIFTS Catalyst Characterization, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 533-539.
- [119] M. Misono, Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society, *Catalysis Today*, 144 (2009) 285-291.

- [120] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst, *Journal of Catalysis*, 272 (2010) 191-194.
- [121] A.A.J. S. Triwahyono, H. Hattori, Study of Hydrogen Adsorption on Pt/WO_x-ZrO₃ through Pt Sites, *Journal of Natural Gas Chemistry* 16 (2007) 252-257.
- [122] M. Schlaf, Selective deoxygenation of sugar polyols to α,ω -diols and other oxygen content reduced materials - a new challenge to homogeneous ionic hydrogenation and hydrogenolysis catalysis, *Dalton Transactions*, (2006) 4645-4653.
- [123] N.E. T. P. Braga, S. Prakash, A. Valentini, Gas-Phase Conversion of Glycerol to Acetol: Influence of Support Acidity on the Catalytic Stability and Copper Surface Properties on the Activity, *J. Braz. Chem. Soc.*, 27(12) (2016).
- [124] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, C. Xu, Recent advancements in catalytic conversion of glycerol into propylene glycol: A review, *Catalysis Reviews*, 58 (2016) 309-336.
- [125] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher, Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 411-420.
- [126] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94 (2010) 318-326.
- [127] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, Y. Sasaki, Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1360-1363.
- [128] Y. Zhang, X.-C. Zhao, Y. Wang, L. Zhou, J. Zhang, J. Wang, A. Wang, T. Zhang, Mesoporous Ti-W oxide: synthesis, characterization, and performance in selective hydrogenolysis of glycerol, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 3724-3732.
- [129] T. Mizugaki, T. Yamakawa, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol Catalyzed by Pt Nanoparticles–AlO_x/WO₃, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 1720-1722.
- [130] R. Arundhathi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1345-1347.
- [131] W. Trakarnpruk, Platinum/phosphotungstic acid/(Zr)MCM-41 catalysts in glycerol dehydration, *Mendelev Communications*, 24 (2014) 167-169.
- [132] S.M. Danov, A.L. Esipovich, A.S. Belousov, A.E. Rogozhin, Deactivation of acid catalysts in vapor-phase dehydration of glycerol into acrolein, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87 (2014) 461-467.
- [133] A.S. de Oliveira, S.J.S. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, J.M. Filho, A.C. Oliveira, Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 765-774.
- [134] L.G. Possato, R.N. Diniz, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites, *Journal of Catalysis*, 300 (2013) 102-112.

- [135] S.J.B. M. R. Nimlos, X. Qian, M. E. Himmel, D. K. Johnson, Mechanism of Glycerol Dehydration, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006 (2006) 6145-6156.
- [136] P. Berteau, B. Delmon, J.L. Dallons, A. Van Gysel, Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction, *Applied Catalysis*, 70 (1991) 307-323.
- [137] B.A. Dar, S. Dadhwal, G. Singh, P. Garg, P. Sharma, B. Singh, Vapour Phase Conversion of Glycerol to Acrolein over Supported Copper, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 38 (2013) 37-40.
- [138] X. Feng, Y. Yao, Q. Su, L. Zhao, W. Jiang, W. Ji, C.-T. Au, Vanadium pyrophosphate oxides: The role of preparation chemistry in determining renewable acrolein production from glycerol dehydration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (2015) 31-39.
- [139] C.D. Baertsch, S.L. Soled, E. Iglesia, Isotopic and Chemical Titration of Acid Sites in Tungsten Oxide Domains Supported on Zirconia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1320-1330.
- [140] S.-H. Chai, B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang, B.-Q. Xu, Sustainable production of acrolein: Catalytic gas-phase dehydration of glycerol over dispersed tungsten oxides on alumina, zirconia and silica, *Catalysis Today*, 234 (2014) 215-222.
- [141] L.-Z. Tao, S.-H. Chai, Y. Zuo, W.-T. Zheng, Y. Liang, B.-Q. Xu, Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, *Catalysis Today*, 158 (2010) 310-316.
- [142] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO_2 and SiO_2 , *Green Chemistry*, 10 (2008) 1087-1093.
- [143] A.S. B. Viswanadham, V. P. Kumar, K. V. R. Chary, Vapor Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein Over SBA-15 Supported Vanadium Substituted Phosphomolybdic Acid Catalyst *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15 (2015).
- [144] E. Yoda, A. Ootawa, Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR, *Applied Catalysis A: General*, 360 (2009) 66-70.
- [145] C.S. Carriço, F.T. Cruz, M.B. dos Santos, D.S. Oliveira, H.O. Pastore, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein, *Journal of Catalysis*, 334 (2016) 34-41.
- [146] C.-J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A.-H. Lu, F. Schüth, Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 71-79.
- [147] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *Journal of Catalysis*, 257 (2008) 163-171.
- [148] C.D. Lago, H.P. Decolatti, L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, Gas phase glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite modified by alkaline treatment with Na_2CO_3 , *Journal of Catalysis*, 366 (2018) 16-27.
- [149] G. Srinivasa Rao, N. Pethan Rajan, M. Hari Sekhar, S. Ammaji, K.V.R. Chary, Porous zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the vapour phase dehydration of glycerol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395 (2014) 486-493.

- [150] Y. Gu, S. Liu, C. Li, Q. Cui, Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts, *Journal of Catalysis*, 301 (2013) 93-102.
- [151] R. Znaiguia, L. Brandhorst, N. Christin, V. Bellière Baca, P. Rey, J.-M.M. Millet, S. Loridant, Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196 (2014) 97-103.
- [152] F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, E. Ghedini, M. Signoretto, Unexpected events in sulfated zirconia catalyst during glycerol-to-acrolein conversion, *Applied Catalysis A: General*, 409-410 (2011) 267-278.
- [153] Government of Canada *Canadian Environmental Protection Act* 2000. Recuperado de: <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/canadian-environmental-protection-act-registry/related-documents.html>
- [154] J.H.R. M. W. Forkner, W. M. Snelling, A. E. Martin, F. H. Murphy, T. E. Parsons, *Glycols-Ethylene Glycols*, (2004).
- [155] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 4218-4244.
- [156] L.-F. Chen, P.-J. Guo, M.-H. Qiao, S.-R. Yan, H.-X. Li, W. Shen, H.-L. Xu, K.-N. Fan, Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol, *Journal of Catalysis*, 257 (2008) 172-180.
- [157] F.E. Celik, H. Lawrence, A.T. Bell, Synthesis of precursors to ethylene glycol from formaldehyde and methyl formate catalyzed by heteropoly acids, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 288 (2008) 87-96.
- [158] Y.N. N. Ueda, K. Tomishige, Conversion of Glycerol to Ethylene Glycol over Pt-modified Ni Catalyst, *Chemical Letters*, 39 (2010) 506-507.
- [159] W. Juan, S. Sihe, L. Bodong, L. Haiqiang, Y. Youzhu, Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Glycols, *Chemistry Letters*, 38 (2009) 572-573.
- [160] A.-Y. Yin, X.-Y. Guo, W.-L. Dai, K.-N. Fan, The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst, *Green Chemistry*, 11 (2009) 1514-1516.
- [161] N. Ueda, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Conversion of Glycerol to Ethylene Glycol over Pt-modified Ni Catalyst, *Chemistry Letters*, 39 (2010) 506-507.
- [162] S. Wang, H. Liu, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts, *Catalysis Letters*, 117 (2007) 62-67.
- [163] *Ethanol: Literature Review*. Recuperado de: <http://www.usask.ca/agriculture/caedac/PDF/ethanol.pdf>.
- [164] *American coalition for ethanol*. Recuperado de: <https://ethanol.org/>.
- [165] C.-T. Wu, J. Qu, J. Elliott, K.M.K. Yu, S.C.E. Tsang, Hydrogenolysis of ethylene glycol to methanol over modified RANEY® catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 9043-9050.

- [166] J.G. S. Kandoi, D. Simonetti, J. Shabaker, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, Reaction Kinetics of Ethylene Glycol Reforming over Platinum in the Vapor versus Aqueous Phases, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011).
- [167] R.A. R. R. Davda, J. Shabaker, G. Huber, R. D. Cortright, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, DFT and Experimental Studies of C-C and C-O Bond Cleavage in Ethanol and Ethylene Glycol on Pt Catalysis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145 (2003).
- [168] R. Menchavez, M. Morra, B. He, Co-Production of Ethanol and 1,2-Propanediol via Glycerol Hydrogenolysis Using Ni/Ce-Mg Catalysts: Effects of Catalyst Preparation and Reaction Conditions, *Catalysts*, 7 (2017) 290.
- [169] Acetona. *Chemical Safety Facts*. Recuperado de: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/acetona/>.
- [170] S.S. Lokras, P.K. Deshpande, N.R. Kuloor, Catalytic Dehydrogenation of 2-Propanol to Acetone, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9 (1970) 293-297.
- [171] D. Zhang, S.A.I. Barri, D. Chadwick, Dehydration of 1,2-propanediol to propionaldehyde over zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 400 (2011) 148-155.
- [172] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, Production of propanal from 1,2-propanediol over silica-supported WO₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 487 (2014) 234-241.
- [173] R.H.A. A. M. Brownstein, The Mechanism of Conversion of 1,2-Propanediol to Propionaldehyde: a Reaction Requiring a Vitamin B12 Coenzyme, *The Journal of Biological Chemistry*, 236(4) (1961).
- [174] N.D.K. J. W. LaMattina, P. Reitzer, S. Kapoor, F. Galzerani, D. J. Koch, I. E. Gouvea, W. N. Lanzilotta, 1,2-Propanediol Dehydration in *Roseburia inulinivorans*. Structural Basis for Substrate and Enantiomer Selectivity, *The Journal of Biological Chemistry*, 291 (2016) 15515-15526.

CAPÍTULO 3

CHAPTER 3

Metodología experimental

Experimental methodology

ÍNDICE

3.1. Introducción.....	77
3.2. Preparación de catalizadores	78
3.2.1. Método de impregnación.....	78
3.2.2. Método de coprecipitación	79
3.2.3. Método de intercambio iónico.....	79
3.3. Técnicas de caracterización.....	81
3.3.1. Espectrometría de emisión óptica (ICP-OES)	81
3.3.2. Difracción de rayos X (XRD).....	82
3.3.3. Espectroscopía Raman.....	83
3.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	84
3.3.5. Fisisorción de N ₂	85
3.3.6. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	87
3.3.7. Quimisorción de H ₂ /CO.....	88
3.3.8. Medidas de acidez	90
3.3.8.1. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)	90
3.3.8.2. Espectroscopía infrarroja.....	91
3.3.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	94
3.3.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	95
3.4. Estudios de actividad catalítica	96
3.4.1. Instalaciones experimentales	96
3.4.1.1. Instalación continua – Universidad de Zaragoza	96
3.4.1.2. Instalación discontinua de seis reactores – UPV/EHU.....	98
3.4.1.3. Instalación discontinua – TUM.....	99
3.4.2. Variables y cálculos.....	102
3.5. Bibliografía.....	103

3.1. Introducción

Este capítulo recoge toda la información relativa a la metodología experimental empleada en esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, se presentarán los diferentes métodos de preparación de los catalizadores sintetizados en este trabajo: impregnación húmeda, impregnación a humedad incipiente, coprecipitación e intercambio iónico.

Seguidamente, se explicarán brevemente las diferentes técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades físico-químicas de los catalizadores, así como una breve descripción de la aplicación de dichas técnicas.

Finalmente, se describirán las instalaciones experimentales, así como los cálculos empleados para determinar las diferentes variables de actividad estudiadas. Los equipos de análisis utilizados para la cuantificación de los productos líquidos obtenidos tras la valorización de glicerina serán igualmente especificados.

3.2. Preparación de catalizadores

El método de preparación de catalizadores sólidos es una etapa clave en la formulación y actividad de estos materiales. Para una misma formulación, se pueden obtener diferentes actividades catalíticas simplemente modificando la metodología de síntesis, pues ésta influye claramente en las propiedades físico-químicas de los catalizadores (superficie específica, acidez, dispersión metálica, reducibilidad y fases cristalinas, entre otras).

A lo largo de este trabajo se han preparado diferentes catalizadores empleando distintos métodos de síntesis. En concreto, se ha empleado el método de impregnación (húmeda y a humedad incipiente), coprecipitación e intercambio iónico.

A continuación, se indicarán en detalle los métodos de síntesis empleados, así como los catalizadores preparados mediante cada uno.

3.2.1. Método de impregnación

El proceso de impregnación permite la obtención de catalizadores soportados. Consiste en poner en contacto la disolución impregnante, que contiene la sal precursora de la fase activa, con el soporte catalítico durante un cierto tiempo. Tras esto, le sigue una etapa de secado o de evaporación del disolvente empleado, para eliminar el líquido presente en el interior de los poros del material. Finalmente, se realiza uno o varios tratamientos térmicos que varían en función del catalizador que se quiera obtener, siendo en atmósfera oxidante (calcinación), reductora (reducción), u otras. Finalmente, el sólido es molido y tamizado hasta el tamaño de partícula deseado.

Dentro del propio método de impregnación, se puede realizar la denominada impregnación húmeda o la impregnación a humedad incipiente o impregnación seca. En el primer caso, en la impregnación húmeda, se supera el llenado del volumen de poro por la adición de la disolución que contiene la sal precursora, que se transfiere hacia el interior de los poros por difusión. Así mismo, estas impregnaciones pueden ser secuenciales, añadiendo los precursores metálicos por etapas; además, es posible controlar el pH de impregnación de la disolución precursora durante el tiempo que se mantiene en contacto con el soporte.

En cambio, en la impregnación a humedad incipiente o impregnación seca, la disolución se absorbe en los poros del soporte por acción capilar, de manera que el volumen de disolución absorbido corresponde al volumen de poro. También se pueden realizar impregnaciones secuenciales, pero controlar el pH de impregnación es algo más complejo que para el método de impregnación húmeda.

Los catalizadores Ni/CeO₂ empleados en los *Capítulos 4 y 5* se sintetizaron por impregnación a humedad incipiente, mientras que los catalizadores Pt/WO_x-Al₂O₃, incluidos en el *Capítulo 6*, fueron preparados mediante impregnación húmeda secuencial, impregnando en primer lugar con la sal de W y, tras eliminar el disolvente y calcinar el precursor catalítico, se vuelve a impregnar con una disolución que contiene la sal de Pt.

3.2.2. Método de coprecipitación

El método de coprecipitación es una variante del método de precipitación y se emplea fundamentalmente cuando se quiere preparar un catalizador de más de un componente y precipitar varios metales de manera simultánea.

El objetivo del método de coprecipitación es la precipitación simultánea de los elementos metálicos, consiguiendo unos precursores catalíticos en donde los elementos están mezclados íntimamente, favoreciendo así los efectos sinérgicos. Esta técnica es utilizada especialmente para la preparación de catalizadores basados en metales no nobles y proporciona al catalizador final una mayor estabilidad de las partículas metálicas frente a la sinterización.

Para coprecipitar uno o más cationes es necesario llevar a cabo la precipitación en condiciones de sobresaturación. Normalmente, dichas condiciones se consiguen por métodos físicos, como la evaporación, o por métodos químicos, como por variación del pH. De modo general, la precipitación se debe realizar a valores de pH mayores o iguales al pH de precipitación del más soluble de los hidróxidos metálicos que se quieran incorporar. No obstante, también hay que considerar que altos valores de pH pueden disolver algunos de los metales del precipitado. De esta manera, se pueden distinguir tres métodos de coprecipitación: valoración, pH constante a baja sobresaturación y pH constante a alta sobresaturación:

- Métodos de valoración, también denominado como precipitación secuencial o método de aumento del pH. En este método se añade una solución básica (NaOH, NaHCO₃, NH₄OH, entre otros) sobre la disolución que contiene los cationes metálicos, lo que produce un aumento del pH y la formación de un precipitado.

- Precipitación a baja sobresaturación. Se lleva a cabo a pH constante y con una lenta adición de dos corrientes diluidas en el medio de reacción (0,5-2 mol/L). La primera corriente contiene los iones metálicos y la segunda, la base o agente precipitante. El pH suele estar comprendido entre 7-10 y la temperatura entre 60-80 °C.

- Precipitación a alta sobresaturación. Se realiza a pH constante y las disoluciones que contienen los metales son añadidas muy rápidamente sobre la disolución que contiene la base o agente precipitante. Se obtienen materiales menos cristalinos que los obtenidos por precipitación a baja sobresaturación debido al elevado número de núcleos de cristalización.

En el caso de este trabajo, el catalizador NiCoAlMg empleado en el *Capítulo 5* se ha preparado mediante el método de valoración por adición de NH₄OH. Una vez se ha obtenido el precipitado, éste se lava, se filtra y se seca para, posteriormente, realizar el correspondiente tratamiento térmico, generalmente una calcinación. Finalmente, el sólido es molido y tamizado hasta el tamaño de partícula de interés.

3.2.3. Método del intercambio iónico

El método de intercambio iónico se emplea, al igual que el método de impregnación, para la síntesis de catalizadores soportados. Esta técnica consiste en la sustitución de unas especies iónicas por otras mediante la interacción electrostática de los precursores con la superficie del soporte. El soporte se pone en contacto con un volumen de disolución precursora

muy superior al volumen de poro y se mantiene en constante agitación durante un tiempo determinado, de manera que se realice de forma adecuada el intercambio iónico. Durante este tiempo, un ion A presente en el soporte es reemplazado por un ion B aportado por la disolución precursora, que ha ido penetrando a través del espacio de poro del soporte. Este proceso continúa hasta que se alcanza un equilibrio entre la distribución de ambos iones en el sólido y en la disolución líquida. Tras alcanzar el equilibrio, el sólido se filtra, se lava y se realiza el tratamiento térmico correspondiente.

Existen materiales que son intercambiadores iónicos por naturaleza, formados por estructuras que presentan cargas y son neutralizadas por iones de carga opuesta. Por ejemplo, las zeolitas están cargadas negativamente por la presencia de aluminio en su estructura, que se neutraliza por cationes intercambiables. Estos cationes, junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino.

Los diferentes catalizadores Ni/Zeolita empleados en el *Capítulo 7* fueron preparados mediante la técnica del intercambio iónico.

3.3. Técnicas de caracterización

A lo largo de este trabajo, se han utilizado diferentes técnicas de caracterización que aportan información diversa sobre las propiedades físico-químicas de los catalizadores y los soportes.

3.3.1. Espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), (*Figura 3.1*), permite determinar y cuantificar el contenido metálico de muestras sólidas, que han de ser previamente digeridas, y de muestras líquidas.

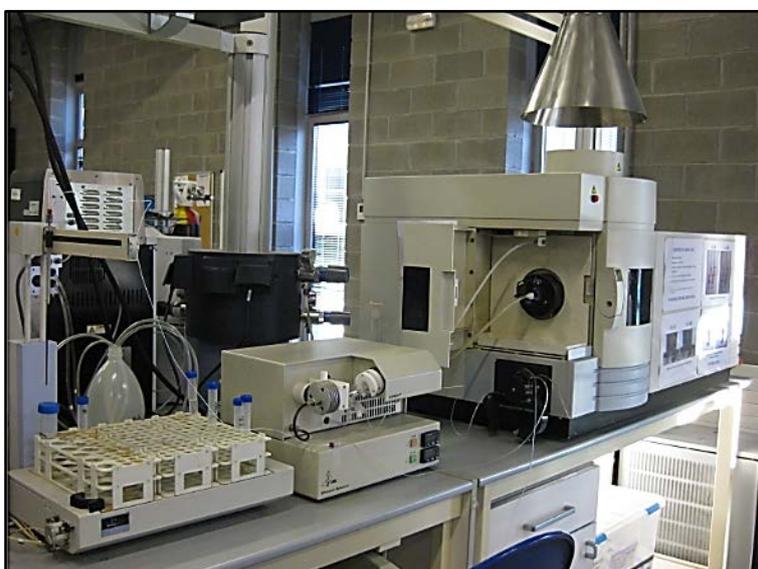


Figura 3.1. Equipo ICP-OES, perteneciente al grupo de investigación SUPREN (UPV/EHU)

Esta técnica está basada en el análisis del espectro de emisión atómica. El átomo es irradiado con una onda electromagnética, absorbiendo energía y pasando de su estado fundamental (M^0) a un estado excitado (M^n). Al regresar a su nivel fundamental, emite radiación con una energía determinada, resultante de la diferencia entre las energías de los diferentes estados excitados y la del estado fundamental. Esta energía resultante es única y característica del núcleo de cada elemento, por lo que permite su uso para fines analíticos y de caracterización [1].

La energía necesaria para la excitación del átomo en este análisis se obtiene a partir de un plasma por acoplamiento de energía electromagnética de radiofrecuencia (ICP), mediante bobinas de inducción. Se trata de un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y emisor de radiación, que permite alcanzar elevadas temperaturas (1000 K). Generalmente, suele emplearse argón como gas para la formación del plasma que, al ser un gas noble, no interacciona con otros elementos formando nuevos compuestos y posee un potencial de ionización elevado que permite impedir su ionización en las condiciones normales de operación [2].

3.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización, (*Figura 3.2*), permite la identificación de fases cristalinas presentes en la muestra, así como la determinación del tamaño de cristalita y otros parámetros de celda propios de este tipo de estructuras. El fenómeno de difracción consiste en la interferencia de las ondas reflejadas por los elementos de una estructura ordenada cuando un haz de rayos X incide sobre la estructura con un ángulo θ [3].



Figura 3.2. Generador de Rayos X ROTAFLEX Ru-300 18 kW (izquierda) y difractómetro de Rayos X de polvo de ánodo rotatorio RIGAKU D/max 2500 (derecha). Perteneciente al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza

El fundamento teórico de esta técnica se basa en que aquellos sólidos compuestos por fases cristalinas presentan sus átomos formando redes tridimensionales con distancias interatómicas del orden de la longitud de onda de la radiación empleada. Tal y como se muestra en la *Figura 3.3*, estos cristales actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos y presentan parámetros de red característicos y propios de cada material [3, 4].

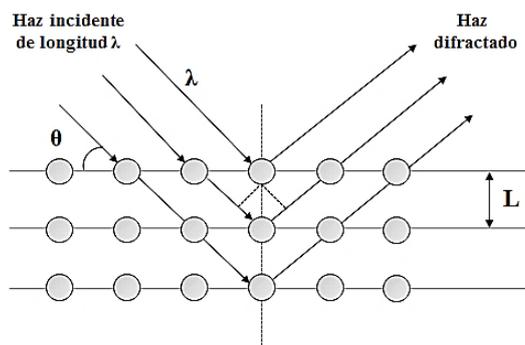


Figura 3.3. Difracción de rayos X producida por los diferentes planos de un cristal [2]

La difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda λ con el ángulo incidente entre la muestra y el haz (θ):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. (3. 1)}$$

Donde,

n : número entero, denominado orden de reflexión

λ : longitud de onda incidente

d_{hkl} : distancia interplanar

θ : ángulo formado entre el haz incidente y la superficie de la muestra

La red cristalina está definida por la distancia interplanar h-k-l y éstas determinan el valor del ángulo de Bragg, que es considerado como el sello de identidad del sólido ordenado. Por tanto, cada sustancia cristalina presentará su propio difractograma, que permitirá identificarla cuando se tenga una mezcla de diferentes sustancias.

Los catalizadores heterogéneos suelen consistir en un conjunto de diferentes fases microcristalinas y suelen ser analizados mediante el método en polvo, en el que se aplica el método de Debye-Scherrer [5]. El material objeto de análisis se muele hasta alcanzar un polvo fino (que es en sí una mezcla de microcristales) y se coloca en un porta-muestras sobre el que se hace incidir el haz de rayos X monocromático. Aquellos cristales que estén orientados formando un correcto ángulo de Bragg, producirán la difracción y generarán su correspondiente pico. A partir de la ecuación de Scherrer, *Ec* (3.2), se podrá determinar el tamaño medio de partícula de las fases cristalinas [2].

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot \cos\theta} \quad Ec. (3. 2)$$

Donde,

- β: tamaño promedio de cristalita (nm)
- k: factor de forma del cristal (0,89-1,39)
- λ: longitud de onda de la radiación del ánodo empleado [ej. λ(Cu_{Kα}) = 0,15418 nm]
- FWHM(S): anchura de la intensidad media de pico
- θ: ángulo de difracción correspondiente (ángulo de Bragg)

3.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, (*Figura 3.4*), es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo su identificación. El análisis se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia característicos del material e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis no destructiva que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial [6].

El fundamento teórico de esta técnica está basado en el efecto Raman, consistente en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, sufriendo un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia de acuerdo a la ecuación de Planck (*Ec*. 3.3), donde “h” es la constante de Planck y Δv la variación de frecuencia de la luz incidente [7].

$$\Delta E = h \cdot \Delta v \quad Ec. (3. 3)$$



Figura 3.4. Microscopio confocal Raman. Perteneciente a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

Desde un punto de vista microscópico, podría describirse como la excitación de la molécula con la interacción con el fotón incidente, emitiendo otro fotón para poder regresar a su estado fundamental. Si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional diferente al inicial. Los diferentes niveles de energía son únicos y característicos de cada enlace atómico, presentando frecuencias de resonancia propias [7].

3.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, (*Figura 3.5*), es una técnica no destructiva que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie de un material, así como su estado de oxidación e información sobre su entorno. En general, permite el estudio de materiales que presenten una superficie compatible con sistemas de alto vacío, como metales, polímeros, vidrios, entre otros, siendo de aplicación en estudios muy diversos [8].

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico. Al irradiar una muestra con un haz de rayos X de alta energía, se emiten electrones desde los niveles internos de los átomos de las muestra. Los electrones que presenten una energía de unión (*binding energy*) inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación, se emiten con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \varphi \quad \text{Ec. (3. 4)}$$

Siendo

E_c : energía cinética del electrón emitido

$h\nu$: energía de excitación

E_b : energía de unión del electrón excitado

φ : función trabajo del espectrómetro

Las energías de unión son características de los niveles energéticos de átomos específicos, por lo que esta técnica permite realizar un análisis cuantitativo de la composición elemental superficial de la muestra de interés. Además, las energías de unión de los electrones internos que se ven afectadas por los electrones de valencia permiten aportar información acerca del estado de oxidación de los átomos superficiales y del medio químico de éstos [2].



Figura 3.5. Sistema de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) SPECS. Perteneciente a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

El espectrómetro dispone de una fuente de emisión de radiación. Las muestras en polvo se colocan en un portamuestras y mediante un disco de polietileno la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea y se le aplica una primera etapa de desgasificación. Posteriormente, la muestra se introduce en la cámara de pretratamiento, si se desea. Tras este posible pretratamiento y previo al análisis, se alcanzan condiciones de ultra vacío por desgasificación. Finalmente, se transfiere la muestra a la cámara de análisis y se registran los espectros en las ventanas de energías deseadas.

3.3.5. Fisisorción de N₂

La adsorción de gases suele ser la técnica más empleada para la determinación de las propiedades texturales de un sólido. La técnica más extendida para estudiar la estructura porosa de éste se basa en su isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C), (Figura 3.6).

Tras una primera etapa de desgasificación de la muestra, con el objeto de eliminar las especies fisisorbidas en la superficie de la misma, se determinan las isotermas de adsorción y desorción. Para ello, se introducen cargas sucesivas de gas sobre el material sólido, mediante

una técnica volumétrica de dosificación. Posteriormente se representa el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, expresada como presión relativa (P/P_0), siendo P_0 la presión de saturación del N_2 a -196 °C [2].



Figura 3.6. Autosorb®-1-C/TCD (Quantachrome Instruments) para fisisorción de N_2

El tipo de isoterma obtenida proporciona información acerca de la porosidad del sólido, pudiendo tratarse de un material micro- (0-2 nm), meso- (2-50 nm) o macroporoso (> 50 nm), de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [9].

La superficie específica del material se determina empleando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [10], que consiste en calcular el volumen de la monocapa del adsorbato (V_m) y calcular la superficie específica BET (m^2/g) a partir de este valor, mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Ec. (3.5)}$$

Donde,

S_{BET} : superficie específica

V_m : volumen de monocapa

M : volumen molar

g : peso de la muestra empleada

N_A : número de Avogadro

σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (para N_2 líquido: $0,162\text{ nm}^2$ según IUPAC)

Por otra parte, el valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales a la isoterma BET, tal que [10]:

$$\frac{P}{V_{\text{Ads}} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

Siendo,

P: presión parcial del gas adsorbido

P₀: presión de vapor del gas a -196 °C

V_m: volumen de gas adsorbido en una monocapa

C: constante del calor de condensación y adsorción del adsorbato

V_{Ads}: volumen de gas adsorbido a la presión P

Al representar los datos experimentales $P/V_{\text{Ads}} \cdot (P_0 - P)$ frente a la presión parcial P/P_0 se obtendrá una línea recta de acuerdo a la Ec.(3.6), pudiéndose determinar así el valor de V_m y C a partir de los valores de ordenada en el origen y pendiente. Este método se aplica en la región lineal $0,05 < P/P_0 < 0,30$. Para valores inferiores a 0,05 tiene lugar el llenado de microporos y se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima de valores de 0,30 tiene lugar la condensación capilar [9].

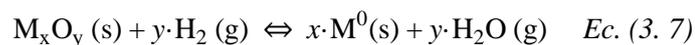
Para la determinación de la distribución de tamaño y volumen de poro existen diferentes metodologías, pero en este trabajo se ha empleado el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Este análisis supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, siendo adecuado para el análisis de sólidos mesoporosos [11].

3.3.6. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

El análisis de TPR-H₂ es una técnica de caracterización ampliamente empleada para determinar la reducibilidad de los materiales, así como las especies susceptibles de reducción y la temperatura de reducción de éstas [12]. La Figura 3.7 muestra uno de los equipos empleados en esta Tesis para la realización de este análisis.

A lo largo del análisis se obtiene el perfil de reducción de la muestra, asociado a la presencia de los diferentes óxidos metálicos que la componen. El gas reductor más común es H₂ diluido en gas inerte (Ar, He), aunque se pueden emplear otros gases reductores, como el CO y CH₄ [2].

La reacción *red-ox* que tiene lugar entre los óxidos metálicos (M_xO_y) y el agente reductor (H₂) da como resultado los metales en estado de oxidación 0 y vapor de agua, tal y como se muestra en la siguiente Ec.(3.7), aunque también es posible que se lleve a cabo la reducción por etapas, obteniendo grados de reducción intermedios.



El procedimiento experimental consta de varias etapas. En primer lugar, se pesa la muestra y se trata con una corriente de gas inerte para eliminar el agua adsorbida. Posteriormente, se pone en contacto con el gas reductor a temperatura ambiente y, manteniendo el mismo caudal de gas, se va aumentando la temperatura linealmente con el tiempo, registrando el consumo de H₂.



Figura 3.7. AutoChem II 2920 (Micromeritics Instrument Corporation) para medidas de TPR-H₂

La posición de los picos de reducción asociados a las diferentes especies reducibles de la muestra, permitirá determinar si se trata de especies con mayor o menos facilidad para reducirse (a mayor temperatura de reducción, mayor dificultad para llevar a cabo este proceso), así como la interacción con otras especies presentes, como el soporte u otras partículas metálicas. Así mismo, la integración del perfil de reducción permitirá cuantificar el consumo total de H₂ durante el ensayo.

3.3.7. Quimisorción de H₂/CO

La quimisorción mediante una molécula sonda u adsorbato (H₂ o CO, en nuestro caso) es una técnica ampliamente empleada para determinar la dispersión metálica del catalizador, entre otros parámetros. Consiste en la formación selectiva de un enlace químico entre las moléculas del adsorbato y los átomos de las partículas metálicas existentes en la superficie del sólido [13]. Así, es posible determinar el área superficial expuesta de la fase metálica y, a partir de este dato, calcular la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas.

El término de dispersión metálica (D), que varía entre 0-1 (ó 0-100%), es generalmente empleado para catalizadores metálicos y se define como la relación entre el número de átomos de metal que hay en la superficie (N_S) con respecto al número de átomos de metal totales (N_T), es decir, los superficiales y los presentes en el *bulk* del material [13]:

$$D = \frac{N_S}{N_T} \quad \text{Ec. (3. 8)}$$

Para la realización de este análisis, se pesa la muestra y se trata con una corriente de gas inerte, pudiéndose realizar pretratamientos adicionales a temperaturas dentro del rango de estabilidad de la muestra si se desea, como por ejemplo reducciones. Tras esto, se satura la superficie del catalizador con sucesivos pulsos de H₂ o CO de volumen conocido.

La cantidad de gas adsorbido en la monocapa de las partículas metálicas puede determinarse mediante diversas metodologías, que se pueden clasificar entre metodologías estáticas y dinámicas [2, 14]. En el caso de este trabajo, se ha empleado la metodología dinámica, en concreto, se empleó el denominado método de pulsos. En este método, el adsorbato es inyectado en sucesivos y pequeños pulsos de un volumen conocido hasta saturar la

superficie del catalizador [15]. La cantidad de gas quimisorbido irreversiblemente se obtiene del número de pulsos consumidos, despreciando en nuestro caso la adsorción por parte del soporte, mediante la siguiente expresión [2]:

$$H_T = H_{Loop} \cdot \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i}{A_0}\right) \quad \text{Ec. (3. 9)}$$

Donde,

H_{Loop} : moles de H_2/CO contenidos en el serpentín de volumen conocido, correspondiente al pulso

A_i : área integral correspondiente al pulso i

A_0 : área integral de un pulso de H_2/CO cuando no existe quimisorción

n : número de pulsos necesarios para saturar la superficie ($A_n = A_0$)

De esta manera, experimentalmente el valor de dispersión metálica se obtendrá a partir de la siguiente ecuación [2]:

$$D = \frac{P_A \cdot H_T}{n \cdot M \cdot \frac{W}{100}} \quad \text{Ec. (3. 10)}$$

Siendo,

P_A : peso atómico del metal en concreto

H_T : moles totales de H_2/CO adsorbidos

n : estequiometría de la quimisorción de la molécula de H_2/CO en un átomo metálico

M : masa de muestra analizada

W : porcentaje en masa de la carga real de metal presente en el catalizador

Si consideramos las partículas metálicas esféricas, es posible calcular el diámetro cúbico de partícula (d_p) a partir de los valores de dispersión aplicando la siguiente ecuación [13]:

$$d_p = \frac{P_A \cdot 6}{\rho \cdot \sigma \cdot N_A \cdot D} \quad \text{Ec. (3. 11)}$$

Donde,

ρ : valor de la densidad del metal

σ : área superficial promedio por átomo de metal

N_A : número de Avogadro

El valor de σ es un parámetro propio de cada metal que depende de la distribución de planos cristalográficos en la superficie de la partícula y que es posible determinar empleando bibliografía y/o bases de datos asociadas al software de análisis de los equipos de análisis.

Existe una relación entre el valor de la dispersión metálica y el tamaño de partícula activa, que se asemejaría a una función exponencial negativa (*Figura 3.8*).

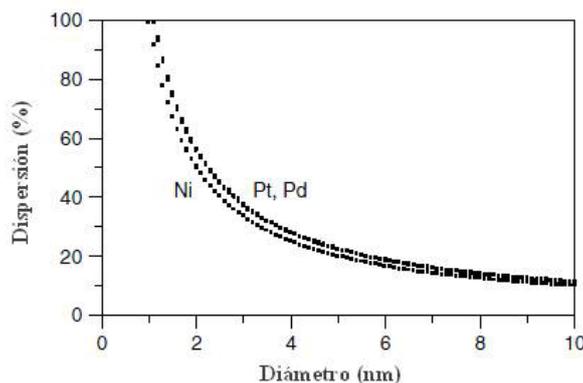


Figura 3.8. Gráfica de la dispersión metálica como función del diámetro medio de partícula activa para el Ni, Pt y Pd [13]

Este análisis puede realizarse también con el software del equipo empleado mostrado en la Figura 3.7 de *Micromeritics Instrument Corporation*.

3.3.8. Medidas de acidez

Para la determinación de la acidez de los catalizadores, existen diferentes técnicas de análisis basadas en la adsorción de moléculas básicas, de las que se puede extraer distinta información.

Es importante seleccionar adecuadamente la molécula básica sonda según la información que se quiera obtener de la técnica de análisis. Si se trata de una molécula básica débil, ésta únicamente interaccionará con los centros ácidos fuertes. Así mismo, la desorción de las diferentes moléculas sonda a distintas temperaturas permite obtener información acerca de la fortaleza relativa de los centros ácidos [2].

Si se quiere identificar y/o cuantificar no solo la acidez total del catalizador o del soporte, sino también los centros Lewis y/o Brønsted, será necesario emplear una molécula básica que sea selectiva a los centros ácidos de interés, así como la técnica más adecuada para ello.

En la presente Tesis Doctoral se han empleado dos técnicas de análisis para determinar la acidez superficial de los soportes y catalizadores de estudio: la desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃) y la espectroscopia infrarroja con adsorción de molécula básica, habiendo sido empleadas según el caso piridina o amoníaco.

3.3.8.1. Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃)

Para la determinación de la acidez total del soporte y/o del catalizador, se ha empleado la técnica de TPD-NH₃, aunque mediante esta técnica no es posible distinguir entre centros Lewis y centros Brønsted.

El amoníaco puede ser adsorbido en la mayoría de los centros ácidos de las muestras de estudio, permitiendo medir la acidez total de ésta [13]. Los perfiles de desorción de NH₃ obtenidos a través de esta técnica permiten la cuantificación de esta acidez por integración

directa de la curva. La temperatura a la que aparecen los picos de desorción del NH_3 aporta información sobre la fortaleza de los centros ácidos sobre los que está adsorbido. Es decir, a mayor temperatura de pico, mayor fortaleza ácida.

Para las medidas de TPD- NH_3 realizadas en esta Tesis se han empleado dos equipos diferentes: un equipo *AutoChem II 2920* de *Micromeritics Instruments* y una instalación de seis reactores en paralelo acoplada a un espectrómetro de masas *MS Balzers QMG 200*. Los análisis realizados en dichos equipos son detallados en el capítulo correspondiente, sin embargo la metodología de trabajo es similar en ambos casos.

La muestra a analizar se introduce en un reactor de cuarzo y es pretratada a una temperatura determinada en atmósfera inerte (He) con el fin de eliminar de la superficie posibles especies adsorbidas. También es posible realizar *in-situ* otros tratamientos de la muestra si resulta de interés (como reducciones) siempre y cuando la muestra se mantenga estable en las condiciones a las que se desee trabajar. Seguidamente, se lleva a cabo la adsorción de la molécula sonda, amoniaco en este caso, dejando fluir un caudal determinado de una mezcla NH_3/He durante un cierto tiempo. Tras la adsorción, se elimina el NH_3 fisisorbido mediante arrastre con un flujo de He a una temperatura y durante un tiempo determinados.

Finalmente, se va incrementando la temperatura de operación y se registra la curva de desorción del NH_3 . En este trabajo, este último paso se llevó a cabo mediante un detector de conductividad térmica (TCD) o mediante un espectrómetro masas (MS), en función del equipo de análisis empleado. Este perfil de desorción permite posteriormente cuantificar la cantidad de NH_3 adsorbido, así como determinar la fortaleza de los centros ácidos en función de la temperatura a la que aparecen los picos de desorción y realizar ajustes matemáticos o deconvoluciones de la curva en caso de solapamiento de picos.

3.3.8.2. Espectroscopía infrarroja con adsorción de molécula sonda básica

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con adsorción de moléculas sonda permite estudiar la variación de las regiones del espectro asociadas a diferentes grupos funcionales. Así, es posible la diferenciación entre centros ácidos tipo Lewis y tipo Brønsted. En función del tipo de molécula sonda empleada, ésta puede interaccionar con ambos centros o únicamente ser selectiva a uno de ellos. Como ya se ha comentado, a lo largo de este trabajo se han empleado diferentes bases: piridina y amoniaco.

La piridina, es una base débil que interacciona por igual con los centros Lewis y Brønsted. Se empleó también NH_3 para la determinación de la acidez Lewis-Brønsted en uno de los análisis realizados a uno de los catalizadores Ni/Zeolita del *Capítulo 7*, debido a que los poros de la zeolita eran tan pequeños, que no permitían la correcta adsorción de piridina y tuvo que emplearse una molécula de menor tamaño, con el objeto de obtener esta información.

Esta técnica estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético en longitudes de onda entre 2,5-25 μm (número de onda entre 4000–40 cm^{-1}). En esta región se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces presentes en una molécula. El espectro IR, que es la representación de la intensidad de la radiación frente al número de onda, permite identificar los diferentes grupos funcionales comparando éstos con bibliografía.

La adsorción de radiación IR obedece la ley de Beer-Lambert, relacionando directamente la concentración de cada una de las especies identificables con la señal de absorbancia que generan [13]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b_0 \cdot C \quad \text{Ec. (3. 12)}$$

Siendo,

A: absorbancia

I_0 : intensidad de la radiación inicial

I: intensidad de la radiación de salida

ε : coeficiente de extinción o factor de calibración

b_0 : camino óptico

C: concentración de las especies

Por otro lado, cabe mencionar que en este trabajo se han empleado dos equipos distintos de espectroscopía infrarroja, que se diferenciaban por la técnica de muestreo (Figura 3.9). En el Capítulo 6 se empleó un espectrómetro infrarrojo por reflectancia difusa (DRIFT), mientras que en el Capítulo 7, fue un espectrómetro infrarrojo por reflectancia especular auténtica (FTIR).

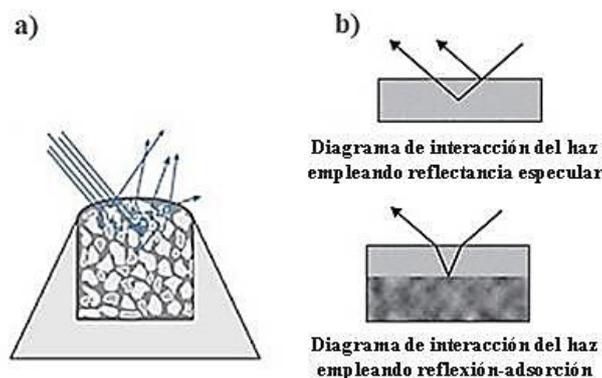


Figura 3.9. Representación del fundamento teórico de: a) DRIFT y b) FTIR [16, 17]

Espectroscopía DRIFT

Cuando un haz de infrarrojos se dirige a un material compuesto por partículas finas, la radiación puede: a) reflejarse, sin llegar a penetrar, en la superficie superior de la partícula o b) sufrir múltiples reflexiones de las superficies de las partículas sin llegar a penetrar. Sin embargo, la espectrometría infrarroja por reflectancia difusa está basada en la penetración de la radiación incidente en las partículas de la muestra y la posterior dispersión de la matriz de ésta [16].

Para la realización de este análisis en un equipo como el mostrado en la Figura 3.10, se soporta en un accesorio de muestreo una mezcla del 10 % en peso de la muestra en una matriz transparente infrarroja (KBr). Otro accesorio para DRIFT dirige la energía infrarroja hacia la muestra, permitiendo que la radiación IR interactúe con las partículas, haciendo que la luz se difunda o se disperse según se mueve por la muestra. El espejo de salida que dirige la energía dispersada al detector del espectrómetro, registra el haz de infrarrojos alterado como una señal del interferograma, que genera el espectro de análisis.



Figura 3.10. Espectrómetro DRIFT de Bruker compuesto por dos módulos: Vertex 70 con detector DTGS y XSA con detector MCT. Perteneciente al grupo de investigación SUPREN, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

Tras realizar el pretratamiento a la muestra y la adsorción de la molécula sonda (piridina), se toman espectros a diferentes temperaturas que permiten observar la evolución de las bandas asociadas a Lewis y Brønsted.

Espectroscopía FTIR

La reflectancia especular auténtica se basa en el principio de eficacia de la reflexión. Dicho principio establece que todas las muestras tienen un índice de refracción que varía en función de la frecuencia de la luz a la que están expuestas. La reflectancia especular auténtica mide la energía reflejada en la superficie de la muestra, o su índice de refracción, en lugar de medir la energía que atraviesa la muestra. En función del cambio en el índice de refracción de la muestra, se plantean las variaciones de absorbancia de la muestra [17].



Figura 3.11. Instalación de FTIR con sistema de vacío de Thermo Scientific FTIR Nicolet y detector MCT. Perteneciente al grupo de investigación Lehrstuhl für Technische Chemie II, Technische Universität München (TUM)

La preparación de la muestra, en este caso, consiste en preparar una oblea de en torno a 1 cm de diámetro y un espesor muy fino. Esta oblea se coloca en una celda de cuarzo que permite realizar tratamientos hasta 900 °C, tanto a vacío como en atmósfera controlada, (Figura 3.11). Tras la adsorción de la molécula sonda (piridina y/o amoníaco) sobre el sólido, se registra el espectro a 450 °C.

3.3.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido proporciona información acerca de la morfología y la topografía de la muestra, (*Figura 3.12*). Para ello, la muestra es barrida por un haz de electrones enfocado con precisión en la región de interés. La interacción entre los electrones y el sólido genera diferentes señales, que son registradas y usadas para modular el brillo en una pantalla de rayos catódicos, cuyo barrido se sincroniza con el de la muestra [18].

Generalmente se emplea el modo de operación de electrones secundarios, que son emitidos como consecuencia de las ionizaciones surgidas entre las interacciones inelásticas, la materia y el haz, poseyendo baja energía. La imagen SEM se genera por barrido a partir de estos electrones secundarios producidos por el haz, que incide sobre un punto determinado. En función del material y de su morfología, se producirán un número de electrones diferente durante esta interacción [18].

También es posible trabajar en el modo de electrones retrodispersados, que son aquellos que se reflejan tras colisionar con los átomos de la muestra. Estos, en cambio, tienen energías comparables a las del haz incidente y, en consecuencia, mayores caminos libres. Como consecuencia, la señal es menos sensible a la topografía superficial y la intensidad depende de la composición del sólido, proporcionando así un excelente contraste del número atómico de los elementos que constituyen la muestra [19].



Figura 3.12. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™. Perteneciente al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza

Para realizar el análisis de la muestra, ésta ha de ser conductora de la electricidad. En caso de no serlo, es preciso recubrir la misma con una fina capa conductora (oro o carbono, generalmente) para evitar que se cargue la superficie del material y genere distorsión en la imagen.

La técnica de microscopía SEM se complementa mediante el análisis de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX), que permite realizar el análisis elemental o caracterización química de la muestra. La generación de rayos X en microscopía SEM es un proceso de dos etapas. Primeramente, el haz de electrones incide en la muestra y transfiere parte de su energía a los átomos de ésta, pudiendo excitar a los electrones del átomo hacia una capa energética superior o eliminarlos del átomo, generando un “hueco” cargado positivamente.

Seguidamente, aquellos “huecos” con carga positiva atraen la carga negativa de los electrones de niveles energéticos superiores. Cuando un electrón de dichos niveles ocupa el “hueco” de un nivel energético inferior, se genera una diferencia de energía que puede ser liberada en forma de rayos X. Esta radiación es característica de la diferencia de energía entre dos niveles energéticos y depende del número atómico, por lo que es una propiedad única de cada elemento. De esta manera, estos rayos X son característicos de cada elemento y se pueden emplear para identificar los coexistentes en una muestra.

3.3.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es ampliamente empleada para la caracterización estructural y química de materiales, proporcionando información sobre el tamaño y la morfología de la partícula, la estructura cristalina y su composición química, (Figura 3.12).



Figura 3.13. Microscopio electrónico de transmisión TEM Tecnai F30, FEI Company. Perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza

En el microscopio electrónico, un haz de electrones divergente se transforma en convergente por medio de lentes condensadoras, permitiendo una radiación intensa del objeto y generando imágenes planas [18]. Esto supone una limitación de esta técnica, sin embargo, es posible realizar una reconstrucción tridimensional de la estructura mediante un sistema de tomografía electrónica [20]. Así mismo, tal y como ocurría en el SEM, es posible realizar como análisis complementario espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX).

3.4. Estudios de actividad catalítica

En este apartado se va a incluir la información referente a los estudios de actividad catalítica realizados, así como los protocolos de operación y los cálculos y variables empleados.

3.4.1. Instalaciones experimentales

En la presente Tesis Doctoral se han empleado tres instalaciones experimentales diferentes: una instalación continua en la Universidad de Zaragoza, una instalación discontinua tipo *batch* conformada por seis reactores independientes perteneciente a la Universidad del País Vasco y otra instalación discontinua tipo *batch* en Technische Universität München.

3.4.1.1. Instalación continua – Universidad de Zaragoza

El trabajo realizado en los *Capítulos 4 y 5* se ha desarrollado en una instalación a pequeña escala de laboratorio que opera en continuo (*Microactivity PID Eng&Tech, España*). Más abajo, en las *Figuras 3.14 y 3.15* se muestran, respectivamente, un esquema de la instalación y una imagen de la instalación experimental real empleada para la realización de los experimentos.

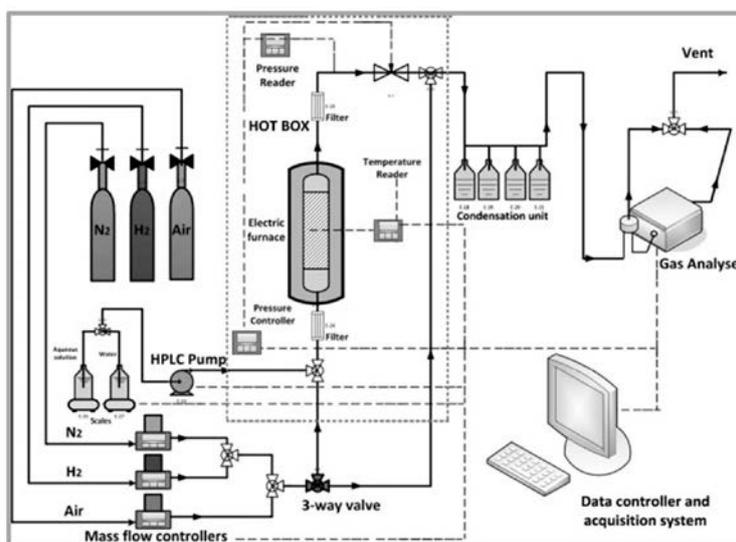


Figura 3.14. Esquema de la instalación Microactivity PID Eng & Tech. Extraído del trabajo de Remón et al [21]

Esta instalación está formada por un reactor tubular de acero inoxidable (*Autoclave Engineers*) con un diámetro interno de 9 mm, que se calienta mediante un horno eléctrico. La presión del sistema es regulada a través de una válvula micrométrica, que adapta su posición empleando un rotor eléctrico. Un sistema de control tipo PDI mantiene estable al reactor durante los experimentos (*TOHO Digital Controller*), mostrando simultáneamente los valores de presión actuales. La alimentación, una disolución acuosa de glicerina, se introduce al sistema

empleando una bomba HPLC (*307 Piston Pump, Gilson*). El gas es alimentado a través de controladores de flujo másico (*Hi-Tec Bronkhorst*).

Los productos gaseosos y líquidos, así como la glicerina no reaccionada, abandonan el reactor por su parte superior, pasando a través de la válvula micrométrica, donde se despresuriza la corriente y abandona la sección presurizada del equipo para pasar a un sistema de condensación. Allí, cuatro condensadores separan los productos líquidos de la mezcla gaseosa. El primer condensador simplemente se utiliza para recoger el agua empleada para presurizar el sistema durante el acondicionamiento de la instalación, mientras que los otros tres condensadores separan los líquidos producidos en cada hora de reacción, y así poder estudiar su evolución temporal a lo largo del experimento, de tres horas de duración total desde que se inicia la alimentación de glicerina.

La mezcla gaseosa está compuesta por N_2 , empleado como estándar interno, y los diferentes productos gaseosos formados durante el experimento. La corriente gaseosa se analiza y cuantifica mediante un micro-cromatógrafo *Agilent 490 Micro-GC* equipado con detectores de conductividad térmica (TCD), que está conectado en línea con la instalación catalítica y que es calibrado antes de cada experimento empleando una botella de gas patrón de concentraciones conocidas.

Los productos líquidos recogidos en los condensadores se analizan a posteriori en un cromatógrafo de gases dotado de detectores de ionización de llama GC-FID (*Agilent Technologies Inc. 7820A*) y/o de espectrometría de masas GC-MS (*Agilent Technologies Inc. 7890A*), además de realizar análisis de carbono orgánico total TOC (*Shimadzu TOC-L*).

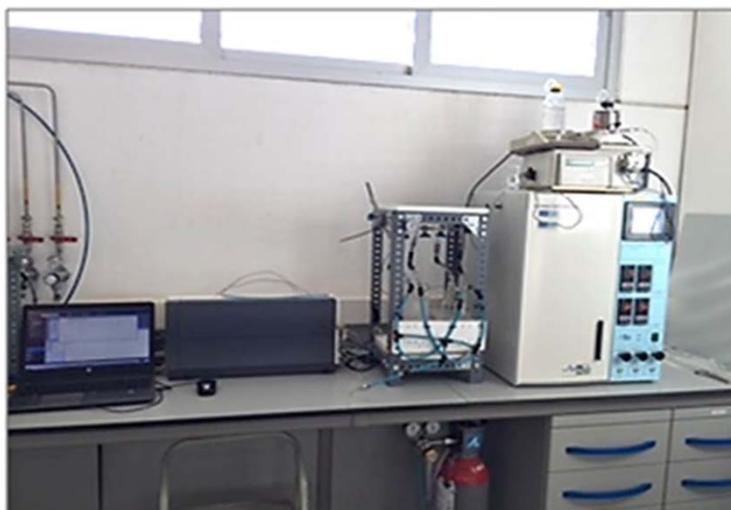


Figura 3.15. *Instalación experimental Microactivity PID Eng & Tech. de la Universidad de Zaragoza*

La cuantificación de los productos líquidos obtenidos por análisis en el GC-FID se realiza a partir de calibración multipunto. Se inyectan en el GC-FID diferentes disoluciones de concentraciones conocidas de cada compuesto, dentro de un rango acorde al esperado en los experimentos. Las áreas de los picos para cada uno de los productos líquidos permitirán realizar una recta de calibrado, que relacionará el porcentaje en peso de cada compuesto con su área cromatográfica, permitiendo realizar a través de ésta la cuantificación de cada compuesto presente en la mezcla de productos líquidos de reacción.

3.4.1.2. Instalación discontinua de seis reactores– Universidad del País Vasco

El trabajo mostrado en el *Capítulo 6* de esta Tesis fue llevado a cabo en un sistema de reactores tipo *batch* de acero de 50 mL de capacidad (*RWTH Aachen Universität, Alemania*), mostrado en la *Figura 3.16*.

La alimentación, el catalizador y el agitador magnético se introducían en un recipiente cilíndrico de vidrio, denominado *liner*, que iba ubicado a su vez dentro del reactor de acero. El reactor se cerraba con la tapa correspondiente y se presurizada *ex-situ* con H₂ hasta la presión inicial de experimento, previo llenado y purga sucesivos, para asegurar la atmósfera reductora en su totalidad. Los reactores se colocaban dentro de unas mantas calefactoras ubicadas encima de placas agitadoras magnéticas (*Hei Tec, Heidolph*), que permitían el control de temperatura y de agitación del sistema.

Tras el experimento, se procedía a la toma de muestras para realizar el análisis y cuantificación de los productos de reacción mediante un GC-FID (*Agilent 6890N*).



Figura 3.16. Instalación experimental de seis reactores tipo *batch* de la Universidad del País Vasco

Los productos líquidos fueron cuantificados empleando el método del patrón interno. En este método se introduce en cada disolución patrón y en la muestra, una cantidad exactamente pesada de otra sustancia denominada patrón interno, de naturaleza similar al analito, pero que no interacciona con el resto de compuestos presentes y cuyo pico cromatográfico está bien diferenciado. Se tomará como parámetro analítico la relación existente entre las áreas de los picos del analito y del patrón interno. De esta manera, aunque haya alguna imprecisión en la toma de muestra o inyección de ésta, la relación analito/patrón interno o factor de respuesta (FR_A) no se verá afectada [22].

La relación analito/patrón interno sigue la siguiente ecuación:

$$FR_A = \frac{N_A \cdot \text{Área}_{PI}}{\text{Área}_A \cdot N_{PI}} \quad \text{Ec. (3.13)}$$

Donde,

FR_A: factor de respuesta del compuesto A

N_A: moles de A presentes en la disolución patrón

N_{PI}: moles de patrón interno presentes en la disolución patrón

Área_{PI}: valor del área integrada del pico correspondiente al patrón interno

Área_A: valor del área integrada del pico correspondiente al compuesto A

Los pasos seguidos para realizar la cuantificación por el método del patrón interno son los siguientes:

1) Preparar una serie de disoluciones de concentraciones conocidas del analito/s de interés (disoluciones patrón), dentro de un intervalo de concentración similar al de nuestro medio de reacción, a las que se añade una misma cantidad conocida y exactamente pesada de patrón interno.

2) Inyectar el mismo volumen cromatográfico de cada una de las disoluciones patrón, realizando tres inyecciones para cada muestra.

3) A partir de los cromatogramas obtenidos para cada inyección de patrón, determinar las áreas de los picos asociados a los analitos y al patrón interno. Calcular el factor de respuesta de un compuesto correspondiente a cada inyección de muestra, a partir de la *Ec. (3.13)*. Obtener el valor promedio de los factores de respuesta para un mismo patrón, considerando dicho valor promedio válido para un error experimental menor o igual al 5 %.

4) Calcular el factor de respuesta medio de un compuesto, considerando para ello los factores de respuesta promedio de cada patrón para ese compuesto, con un error experimental menor o igual al 5 %.

5) En cada experimento realizado, se añade una cantidad exactamente pesada y conocida de patrón interno a la mezcla líquida total resultante del experimento. Se toma una muestra y se inyecta en el GC-FID. A partir de los valores de área y FR promedio de cada compuesto, previamente calculado, es posible determinar los moles de producto A obtenidos en el experimento.

3.4.1.3. Instalación discontinua– Technische Universität München, Alemania

El trabajo experimental mostrado del *Capítulo 7* se desarrolló en una instalación discontinua como la mostrada en la *Figura 3.17*. Dicha instalación consta de un reactor de 500 mL de volumen (*Series 4560 Mini Reactors, 100-600 mL Parr Instrument Company*) con una caja de control de temperatura y agitación (*4848 Reactor Controller, Parr Instrument*).

La alimentación y el catalizador se introducen en el reactor, que se cierra y fija a la parte superior de la instalación. Se realizan sucesivas purgas y llenados (empleando N₂ o H₂, según el experimento) para conseguir una atmósfera libre de oxígeno y posteriormente se eleva el horno móvil para rodear en su totalidad al reactor. Se fija la presión inicial de experimento y se comienza a elevar la temperatura hasta el valor de consigna. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, controlada por la caja de control, se activa la agitación.

Tras el experimento, se procede a la toma de muestras para realizar el análisis y cuantificación de los productos de reacción mediante un GC/FID (*Agilent Technologies Inc. 7820A*) y/o de espectrometría de masas GC/MS (*Agilent Technologies Inc. 7890A*) además de realizar análisis de carbono orgánico total TOC (*Shimadzu TOC-L*).



Figura 3.17. Reactor tipo batch de Technische Universität München

La cuantificación de los productos líquidos obtenidos por análisis en el GC-FID se realiza a partir de la calibración multipunto, detallada con anterioridad en el apartado 3.4.1.1.

3.4.2. Variables y cálculos

Las variables empleadas en los *Capítulos 4 y 5* han sido las siguientes: conversión de glicerina (χ_{gli}), conversión de carbono a gas (CC_{gas}), conversión de carbono a líquido (CC_{liq}) y selectividad a producto (S_A).

En los *Capítulos 4 y 5* dichas variables se han calculado para cada hora de experimento y, posteriormente, se ha calculado también el valor promedio. Cabe mencionar, que para los valores de las variables correspondientes a la primera hora de experimento existe un pequeño error experimental, que no está incluido en los valores de la segunda y tercera hora. Esto es debido a que existe un volumen muerto que ha de recorrer la alimentación de glicerina hasta desplazar el agua empleada para la presurización del sistema, que supone un tiempo en el que no hay reacción química. De esta manera, se determinó el tiempo que suponía recorrer dicho volumen muerto y poder así corregir en consecuencia los valores de cantidad de glicerina alimentada y cantidad de productos líquidos.

La conversión global de glicerina (χ_{gli}) se define como:

$$\chi_{gli} (\%) = \frac{N_{glicerina,0} - N_{glicerina}}{N_{glicerina,0}} \cdot 100 \quad Ec. (3. 14)$$

Donde $N_{glicerina,0}$ y $N_{glicerina}$ son los moles iniciales y finales de glicerina, respectivamente, obtenidos a partir de los picos asociados a la glicerina obtenidos en los análisis por GC-FID de la alimentación de glicerina y de la muestra del experimento.

Por otro lado, la conversión de carbono a gas (CC_{gas}) y a líquido (CC_{liquid}) se definen como:

$$CC_{\text{gas}} (\%) = \frac{C_{\text{productos gas}}}{C_{\text{glicerina, 0}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (3. 15)}$$

$$CC_{\text{líquido}} (\%) = \frac{C_{\text{productos líquidos}}}{C_{\text{glicerina, 0}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (3. 16)}$$

Donde $C_{\text{productos gas}}$ es la cantidad de carbono orgánico (mg de C) que hay en los gases, determinado mediante análisis online en el Micro-GC y cuantificación a partir de una botella de gas patrón de concentración conocida. $C_{\text{glicerina,0}}$ es la cantidad de carbono orgánico presente en la alimentación de glicerina (mg de C), determinada a partir del análisis de la alimentación en el TOC.

Así mismo, $C_{\text{productos líquidos}}$ es la cantidad de carbono orgánico presente (mg de C) en los productos líquidos, sin incluir la contribución de la glicerina no reaccionada y presente en el medio acuoso. Fue calculada a partir de la combinación de las técnicas de análisis de GC-FID y TOC.

Para cada muestra, la masa de glicerina se cuantifica a partir de GC-FID y se expresa como mg de C. Por otro lado, el TOC permite cuantificar de manera directa el carbono orgánico total presente en la muestra, por lo que restando los mg de C correspondientes a la glicerina, obtenidos a partir del GC-FID, se obtendrían los mg de C de los productos líquidos. Esta última variable, $C_{\text{productos líquidos}}$, se ha cuantificado también directamente a partir del GC-FID, sin embargo es más preciso trabajar empleando valores de TOC, pues permiten realizar un mejor balance al C total al incluir todas las especies carbonosas posibles y no únicamente las cuantificadas mediante GC-FID.

Por otro lado, los valores de selectividad para un producto A en concreto (S_A) con respecto al resto de productos líquidos obtenidos se han calculado tal que:

$$S_A (\%) = \frac{C_{\text{producto A}}}{C_{\text{productos líquidos}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (3. 17)}$$

En el *Capítulo 5*, además, se incluyeron valores de rendimiento a productos líquidos, calculados como:

$$R_{\text{toA}} = \frac{M_{\text{producto A}}}{M_{\text{glicerina alimentada}}} \quad \text{Ec. (3. 18)}$$

Siendo $M_{\text{producto A}}$ los miligramos de producto A cuantificados y $M_{\text{glicerina alimentada}}$, los gramos de glicerina introducidos al reactor.

En el *Capítulo 6*, se ha trabajado con otras variables. Además de la glicerina, se han empleado otras alimentaciones, por lo que los valores de conversión se expresarán como χ_F , siendo F la alimentación de cada caso. Así mismo, se ha empleado el rendimiento a producto (Y_A), calculado de acuerdo a la *Ec. (3.19)* y donde $N_{\text{producto A}}$ son los moles de producto A y $N_{\text{reactivo, 0}}$, los moles de reactivo alimentados (glicerina, 1,2-PDO o 1,2-BDO). Los valores de $N_{\text{producto A}}$ fueron calculados a partir del GC-FID, mientras que $N_{\text{reactivo, 0}}$ fueron determinados a partir del volumen alimentado y la concentración de glicerina en la disolución alimentada para cada experimento, considerando 4 valores decimales en la pesada.

$$Y_A = \frac{N_{\text{producto A}}}{N_{\text{reactivo, 0}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (3. 19)}$$

Así mismo, también se empleó el ratio de rendimientos Y_A/Y_B para algunos compuestos y los valores de TOF a 1,3-PDO con respecto al sitio activo de W, tal que:

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol}_{1,3\text{-PDO}}}{\text{mol}_W \text{ catalizador} \cdot \text{h}} \quad \text{Ec. (3. 20)}$$

En el *Capítulo 7* se ha empleado el mismo cálculo de χ_{gli} y CC_{liq} que en los *Capítulos 4* y *5* de esta Tesis. No se pudo determinar la CC_{gas} mediante la *Ec. (3.15)* dado que no fue posible cuantificar de manera precisa la cantidad de C presente en los gases en este caso. De esta manera, los valores de CC_{gas} se determinaron por diferencia entre χ_{gli} y CC_{liq} .

3.5. Bibliografía

- [1] G.D.W. Montaser A., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd Revised and Enlarged Edition, VCH Publishers, New York, 1992.
- [2] M.C. Sánchez-Sánchez, *Tesis Doctoral: Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt*, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2008.
- [3] R.J. Cernik, *X-ray Powder Diffraction. An Introduction*. (Serie: Chemical Analysis, Vol. 138.) Von R. Jenkins und R. L. Snyder. John Wiley & Sons, New York, 1996. 391 S., geb. 87.95 £.—ISBN 0-471-51339-3, *Angewandte Chemie*, 109 (1997) 1417-1418.
- [4] C.N. C. Suryanarayana, M. Grant, *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*, Springer 1998.
- [5] G. Perego, Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques, *Catalysis Today*, 41 (1998) 251-259.
- [6] Instituto Nacional del Carbón. *Servicio de infraestructura científica*. Recuperado de: <http://www.incar.csic.es/espectroscopia-raman>.
- [7] J. Otero, V. Gutierrez Cano, *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*, 2015.
- [8] Universidad del País Vasco. *Sgiker. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X*. Recuperado de: <https://www.ehu.eus/es/web/sgiker/espektroskopioa-fotoelektronikoa-xps-aurkezpena>.
- [9] Z. AlOthman, *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*, 2012.
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [11] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [12] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, Temperature Programmed Reduction, *Catalysis Reviews*, 24 (1982) 233-309.
- [13] H.K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds), *Handbook of heterogeneous catalysis*. Second, Completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [14] Z.A. AlOthman, *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*, *Materials*, 5 (2012) 2874.
- [15] P.G. Menon, J. Sieders, F.J. Streefkerk, G.J.M. Van Keulen, Separate determination of Pt and Re in Pt-Re-Al₂O₃ reforming catalyst, *Journal of Catalysis*, 29 (1973) 188-190.
- [16] M. Bradley, *Técnicas de muestreo de FTIR: reflectancia difusa (DRIFTS)*, Thermo Fisher Scientific. Recuperado de www.thermofisher.com.
- [17] M. Bradley, *Técnicas de muestreo de FTIR: reflectancia especular auténtica/reflexión-absorción*, Thermo Fisher Scientific. Recuperado de: www.thermofisher.com.

- [18] L.F. Peón, *Tesis Doctoral: Transformación de derivados de la biomasa en combustibles líquidos mediante procesos de aldolización-hidrogenación catalítica*, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2013.
- [19] P.L.H. A. K. Datye, S. Helveg, Electron Microscopy Techniques, in: H.K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.) *Handbook of Heterogenous Catalysis*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2008, pp. 895-912.
- [20] U.Z. A. J. Koster, A. J. Verkleij, A. H. Hansen, K. P. de Jong, Three-dimensional transmission electron microscopy: a novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for materials science, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9368-9370.
- [21] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [22] E. Castaños, Aplicaciones de la cromatografía. Recuperado de: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/patron-interno/>, 2015.

CAPÍTULO 4

CHAPTER 4

**Hidrogenólisis de glicerina
mediante catalizadores Ni/CeO₂**

Glycerol hydrogenolysis through

Ni/CeO₂ catalysts

ÍNDICE

4.1. Introducción	115
4.2. Metodología experimental.....	117
4.2.1. Reactivos químicos.....	117
4.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	117
4.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	118
4.3. Resultados experimentales	120
4.3.1. Caracterización físico-química de soportes y catalizadores frescos y/o reducidos .	120
4.3.1.1. Propiedades texturales	120
4.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD).....	121
4.3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	124
4.3.1.4. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	131
4.3.1.5. Quimisorción de H ₂	135
4.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	137
4.3.1.7. Espectrometría de plasma (ICP-OES)	139
4.3.2. Actividad catalítica.....	140
4.3.2.1. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO ₂	140
4.3.2.2. Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico.....	144
4.3.2.3. Efecto de la carga metálica de Ni	148
4.3.3. Caracterización de los catalizadores tras los experimentos.....	151
4.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).....	151
4.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	153
4.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	155
4.3.3.4. Espectrometría de plasma ICP-OES	160
4.3.3.5. Análisis elemental (CHN).....	160
4.4. Conclusiones	162
4.5. Bibliografía	164

4.1. Introducción

Como se ha indicado en los Antecedentes (*Capítulo 2*), el CeO_2 como soporte catalítico no ha sido apenas estudiado en procesos termoquímicos en medio acuoso. Así mismo, es bien conocido que las condiciones de preparación de los catalizadores afectan posteriormente a su actividad catalítica. La composición del soporte y la naturaleza de la fase activa son determinantes para alcanzar los requisitos exigidos al catalizador. El soporte ejerce una gran influencia en el comportamiento de los catalizadores ya que afecta a la dispersión metálica de la fase activa y a la estabilidad del catalizador. Algunos soportes, incluso, son capaces de participar activamente en la reacción.

En este caso, el CeO_2 ha sido ampliamente estudiado dada su elevada movilidad de átomos de oxígeno, que son capaces de abandonar con facilidad la red cristalina para formar gran variedad de óxidos no estequiométricos [1, 2]. Esos óxidos no estequiométricos pueden ser producidos por diferentes tratamientos térmicos del sólido a temperaturas superiores a 350 °C. El orbital 4f del Ce además, genera un excedente de valencia electrónica que promueve la estabilidad de los catalizadores metálicos, potenciando las propiedades *redox* de los catalizadores [3]. De esta manera, este soporte se emplea en diversas formulaciones de catalizadores en procesos donde la formación de coque y su deposición en la superficie del catalizador supone un problema de estabilidad y/o actividad [4, 5].

Como fase activa se ha elegido trabajar con Ni, debido a los buenos resultados de actividad obtenidos en trabajos previos del grupo de investigación donde se ha desarrollado esta Tesis Doctoral [6-9].

Los catalizadores de Ni/ CeO_2 han sido ampliamente estudiados para procesos en fase gaseosa, como el *steam reforming* y los procesos de oxidación de monóxido de carbono o metano, entre otros. Sin embargo, su uso en medios líquidos y/o acuosos no está tan extendido. Existen diferentes trabajos en los que se ha empleado este soporte con diferentes fases activas y para diferentes procesos de transformación de biomasa [10-12]. No obstante, pocos han estudiado en profundidad la influencia de los parámetros de síntesis de los catalizadores en la actividad del proceso [2, 13, 14].

A raíz de esto, en el presente trabajo se han estudiado tres parámetros de síntesis diferentes para determinar su influencia en la actividad catalítica del proceso de hidrogenólisis de glicerina:

- La temperatura de calcinación (500 ó 700 °C) a la que se ha preparado el soporte de CeO_2 a partir de su correspondiente precursor de nitrato de cerio. Se denominará como temperatura de calcinación del soporte a lo largo de este capítulo.
- La temperatura de calcinación de los precursores catalíticos de Ni (600, 700 u 800 °C), que se denominará como temperatura de calcinación del precursor catalítico.
- El contenido de carga metálica de Ni presente en los catalizadores, expresado como % en peso (10, 15 y 20 %).

Diferentes autores, como Remón et al, Gandarias et al o Wawrzetz et al. [9, 15, 16], plantean tres posibles rutas de reacción, como las mostradas en la *Figura 2.9* del *Capítulo 2* de esta Tesis. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores y especialmente sus propiedades ácidas, condicionan mucho el mecanismo de reacción del proceso. En el caso de los

catalizadores Ni/CeO₂, únicamente se obtuvieron productos derivados de la ruta del acetol y del etilenglicol.

En la ruta de reacción para la formación del 1,2-PDO, la formación de los productos líquidos se lleva a cabo a través del acetol como intermedio de reacción, formado por la deshidratación de la glicerina. Este acetol puede formar 1,2-PDO, el producto de mayor interés en esta ruta, a través de la hidrogenación del acetol. Asimismo, el 1,2-PDO puede deshidratarse a acetona (que también se puede producir por deshidratación directa del acetol), que se puede hidrogenar a 2-PO y transformar posteriormente en etanol o alcanos ligeros, como propano.

Por otro lado, la ruta que tiene lugar a través del 2,3-dihidroxiopropanal, forma etilenglicol por descarbonilación. A su vez, el etilenglicol puede sufrir diferentes transformaciones: deshidrogenación/descarbonilación para formar metanol; hidrogenación/deshidratación para formar etanol y alcanos ligeros vía deshidratación/hidrogenación; deshidratación para formar acetaldehído/ácido acético o alcanos ligeros.

El objetivo de este capítulo es, por tanto, estudiar cómo afectan los parámetros de síntesis de los catalizadores no solo a la actividad global de los catalizadores, sino también a la selectividad a productos. En concreto, interesa la obtención de 1,2-PDO, acetol, y/o etilenglicol, productos químicos líquidos de valor añadido que, a día de hoy, se producen a través de fuentes de origen fósil.

4.2. Metodología experimental

4.2.1. Reactivos químicos

Todos los reactivos químicos empleados en este capítulo fueron comprados a Sigma Aldrich. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se empleó agua mili-Q para la síntesis de los catalizadores.

4.2.2. Preparación de soportes y catalizadores

Los catalizadores de Ni/CeO₂ fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. En este tipo de impregnación, se emplea el soporte seco y se le añade un volumen de disolución conocido que contiene la fase activa hasta llenar su volumen de poros, eliminando posteriormente el disolvente por evaporación [17].

En primer lugar, se prepararon los soportes de CeO₂ mediante calcinación de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este proceso se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable empleando un flujo de aire sintético de 100 cm³N/min, en isoterma durante 3 horas a la temperatura final de calcinación del soporte, 500 ó 700 °C. El programa de temperatura para la calcinación de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se muestra en la *Tabla 4.1*.

Tabla 4.1. Programa de temperatura para calcinación de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Etapa	ΔT (°C/min)	T final etapa (°C)	Tiempo etapa (min)
1	6,0	120	60
2	3,0	200	30
3	1,0	320	120
4	5,0	500/700	30
5	-	500/700	180

Posteriormente, los soportes se impregnaron con un volumen conocido de disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hasta el llenado de los poros. La concentración de la disolución se modificó para conseguir alcanzar las cargas teóricas de Ni planteadas para este trabajo: 10, 15 y 20 % en peso. Los precursores catalíticos hidratados se secaron a 105 °C durante la noche y se calcinaron con aire sintético, empleando un flujo de 95 cm³N/min, durante 3 horas y se han estudiado tres temperaturas de calcinación del precursor catalítico diferentes: 600, 700 y 800 °C. El programa de temperatura para la calcinación de dichos precursores hidratados se muestra en la *Tabla 4.2*.

Finalmente, los catalizadores fueron molidos y/o prensados, así como tamizados, hasta conseguir un diámetro de partícula entre 160-315 μm .

La activación de los catalizadores se realizó *in-situ* en la instalación experimental mediante reducción de los materiales bajo un caudal de hidrógeno puro (100 cm³N/min) durante 1 hora. La temperatura de reducción se estableció de acuerdo con los resultados del TPR-H₂ que se mostrarán con detalle más adelante.

Tabla 4.2. Programa de temperatura para calcinación del precursor hidratado

Etapa	ΔT (°C/min)	T final etapa (°C)	Tiempo etapa (min)
1	6,0	120	20
2	3,0	200	27
3	1,0	320	120
4	4,2	600/700/800	90
5	-	600/700/800	180

Los catalizadores preparados y estudiados en este capítulo de la Tesis se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Catalizadores Ni/CeO₂ y condiciones de preparación

Catalizador	T _{calc. soporte} (°C)	T _{calc. catalizador} (°C)	Cont. Ni (%)	T _{reducción} (°C)
Ni10/ CeO ₂ (500)_600	500	600	10	500
Ni10/ CeO ₂ (500)_700	500	700	10	500
Ni10/ CeO ₂ (500)_800	500	800	10	550
Ni10/ CeO ₂ (700)_700	700	700	10	500
Ni15/ CeO ₂ (500)_700	500	700	15	500
Ni20/ CeO ₂ (500)_700	500	700	20	500

4.2.3. Técnicas de caracterización empleadas

Se han empleado diversas técnicas de caracterización para determinar las diferentes propiedades físico-químicas de los catalizadores tanto frescos y/o reducidos, como los usados tras reacción.

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas mediante *fisisorción de N₂* a -195,65 °C. Para ello, se ha empleado un equipo *TriStar 3000 V6.08 (Micrometrics, USA)*. La superficie específica de los catalizadores se determinó a través del procedimiento BET multi-punto y la distribución de poros, mediante el método BJH empleando las diferentes isothermas de adsorción. El tamaño de poro se determinó empleando la ecuación de Harkins y Jura.

Los *análisis de difracción de rayos X (XRD)* se realizaron en un difractómetro *RIGAKU D/max 2500* con ánodo rotatorio a temperatura ambiente. El instrumento operaba a 40 kV y 80 mA, empleando ánodo de Cu, monocromador de grafito y radiación Cu K α . Las condiciones de análisis fueron: 2 θ entre 15 – 70 °, con un paso de 0,03 °/s. Los datos fueron contrastados con la base de datos de *JCPDS-International Centro for Diffraction Data-2000* para determinar las fases cristalinas.

El análisis de *reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂)* se utilizó para estudiar la reducibilidad de las especies de Ni y Ce. Los análisis se llevaron a cabo empleando un instrumento *AutoChem II 2920 (Micromeritics, USA)* equipado con detector de

conductividad térmica (TCD). Las muestras primeramente se secaban en atmósfera de Ar ($50 \text{ cm}^3\text{STP}/\text{min}$) hasta alcanzar $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) durante 30 minutos, asegurando así la eliminación de posibles trazas de humedad. Seguidamente, se llevaba a cabo la reducción de la muestra en una atmósfera de H_2/Ar (10 vol.% H_2 , $50 \text{ cm}^3\text{N}/\text{min}$) hasta $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

La *desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)* se llevó a cabo en un equipo *AutoChem II 2920 (Micromeritics, USA)*. Las muestras fueron pretratadas bajo atmósfera de He hasta $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. A continuación, fueron enfriadas hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y puestas en contacto con una corriente de NH_3/He (0,5 vol.% NH_3). Tras otra hora, se calentaron hasta $770 \text{ }^\circ\text{C}$ empleando una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y se comenzó a realizar las medidas del NH_3 desorbido.

Los ensayos de *quimisorción de hidrógeno (Quim- H_2)* se realizaron mediante el método dinámico de pulsos con H_2 empleando un equipo *AutoChem II 2920 (Micromeritics, USA)* para determinar la dispersión del metal activo en el catalizador y el tamaño cúbico de cristalita. Los catalizadores fueron reducidos previamente a la misma temperatura de reducción empleada en los experimentos bajo un caudal de $50 \text{ cm}^3\text{N}/\text{min}$ de 10 vol.% H_2/Ar . Posteriormente, se llevó a cabo la quimisorción a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. La adsorción de hidrógeno se determinó teniendo en cuenta el contenido real de Ni mediante inyección de pulsos de 10 % H_2/Ar , considerando completa dicha adsorción tras tres inyecciones consecutivas en las que no se apreciaba variación en el área de los picos. La geometría de las partículas metálicas se ha ajustado a un modelo de partícula hemiesférica y se ha considerado una estequiometría de una molécula de hidrógeno por cada dos átomos de Ni superficial, un área atómica de proyección plana de $0,0649 \text{ nm}^2/\text{átomo Ni}$ y un valor de densidad de $8,90 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Los análisis de *microscopía electrónica de barrido (SEM)* se llevaron a cabo en un microscopio *JEOL JSM 6400* con voltaje acelerante de 15,0 kV. Las muestras fueron recubiertas con carbono para la realización del análisis (grosor del carbono: 15,0 nm, densidad del carbono: $2,25 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Los análisis de *microscopía electrónica de transmisión (TEM)* se realizaron empleando un microscopio electrónico de transmisión *FEI Tecnai T20*, con detector *STEM (HAADF)* y sistema de análisis EDX para el análisis químico de las muestras.

El análisis de *espectrometría de emisión óptica mediante plasma por acoplamiento inductivo ICP (ICP-OES)* se llevó a cabo en un equipo *Thermo Elemental IRIS Intrepid* con inyector automático.

El análisis elemental de los catalizadores usados se llevó a empleando un equipo *Leco Series, CHN 628* que se utilizó principalmente para la determinación del contenido de carbono de las muestras.

4.3. Resultados experimentales

4.3.1. Caracterización físico-química de soportes y catalizadores frescos y/o reducidos

4.3.1.1. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores frescos están recogidas en la *Tabla 4.4*. De acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, todos los materiales muestran una distribución tipo mesoporosa, dentro del intervalo de 9,4-13,4 nm.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores

	Superficie específica (m ² /g)	Volumen total poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
CeO ₂ (500)	98	0,23	9,4
CeO ₂ (700)	61	0,19	11,5
Ni10/ CeO ₂ (500)_600	67	0,15	8,8
Ni10/ CeO ₂ (500)_700	54	0,14	10,0
Ni10/ CeO ₂ (500)_800	22	0,07	12,7
Ni10/ CeO ₂ (700)_700	34	0,11	12,9
Ni15/ CeO ₂ (500)_700	41	0,13	12,4
Ni20/ CeO ₂ (500)_700	38	0,13	13,4

A continuación, se comentarán los resultados considerando los diferentes parámetros de síntesis que se han modificado:

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂

Un aumento en la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂, de 500 a 700 °C, implica un notable descenso en la superficie específica, así como en el volumen total de poro; aumentando, por otra parte, el diámetro de poro. Esto puede producirse como una consecuencia de la sinterización parcial del material al emplear temperaturas de trabajo superiores.

Estas tendencias se observan tanto para los soportes CeO₂(500) y CeO₂(700) como para los catalizadores Ni10/CeO₂(500)_700 y Ni10/CeO₂(700)_700.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

Si se observa los catalizadores cuyos precursores catalíticos han sido calcinados a diferentes temperaturas (600, 700 y 800 °C), se tienen tendencias similares a las citadas previamente para el caso de los soportes.

Tal y como ocurría en los trabajos de Deraz y Hossain et al. [14, 18], un aumento en la temperatura implica un descenso destacable en la superficie específica desde 67 a 22 m²/g, así como en el volumen total de poro de 0,15 a 0,07 cm³/g; sin embargo, de nuevo, el diámetro de poro aumenta de manera señalada.

❖ Efecto de la carga metálica de Ni

Se observa que la adición del metal a los dos soportes de CeO₂ supone en cualquier caso un descenso de superficie específica y volumen de poro destacable, así como un aumento en el diámetro de poro. Este resultado estaría en línea con el trabajo de Liao et al., donde se muestra que la adición de Ni al soporte de CeO₂ por el método de impregnación reduce significativamente la superficie específica y el volumen de poro [10]. Esto podría sugerir que las cristalitas de NiO bloquearían parcialmente los poros del soporte de CeO₂.

Por otra parte, estudiando la influencia de la cantidad de Ni incorporada al catalizador entre 10 y 20 %, se observa la misma tendencia para los valores de superficie específica y de diámetro de poro, variando entre 54-38 m²/g y 10,0-13,4 nm, respectivamente. Sin embargo, el volumen de poro parece no verse tan afectado una vez superada una cierta carga metálica, presentando valores similares para el catalizador al 15 y 20 % de Ni.

4.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Se han realizado análisis de XRD a los soportes y a los catalizadores frescos y reducidos. Para las muestras frescas, fueron identificados picos asociados a las fases de NiO y CeO₂. Los picos de difracción obtenidos a ángulos de Bragg de 28, 33, 47, 56, 59 y 69° corresponden a los planos del óxido de cerio tipo cerianita (JCPDS 43-1002), mientras que los picos a 37, 43 y 63° están asociados con el óxido de níquel tipo bunsenita (JCPDS 47-1049) [2, 19]. La baja intensidad de los picos asociados a fases de NiO podría sugerir una buena dispersión del NiO en la superficie del CeO₂. Por otra parte, para las muestras reducidas, las fases asociadas al NiO desaparecen para dar paso a las de Ni, detectadas a 44 y 52 ° (JCDs 4-0850).

Entre las *Figura 4.1-Figura 4.3* se muestran los difractogramas obtenidos mediante esta técnica y su justificación de acuerdo con los parámetros modificados en la síntesis de los catalizadores. Así mismo, han sido calculados los tamaños de cristalita (*Tablas 4.5-4.7*) para cada uno de estos sub-apartados. Este cálculo ha sido realizado empleando la ecuación de Scherrer, descrita en el apartado 3.3.2. del *Capítulo 3 de Metodología Experimental* de esta Tesis.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂

En la *Figura 4.1* se pueden observar los difractogramas correspondientes a los catalizadores frescos y reducidos, así como de los soportes de CeO₂. En todos los casos, se han detectado las mismas fases de NiO, Ni y CeO₂, descritas con anterioridad.

Un aumento de temperatura de calcinación del soporte de 500 a 700 °C supone un leve aumento en la cristalinidad de la muestra, observándose picos más estrechos en el difractograma de CeO₂ (700). Así mismo, el tamaño de la cristalita de CeO₂ (*Tabla 4.5*) aumenta desde 8,8 a 15,8 nm con el aumento de la temperatura.

En los difractogramas de los catalizadores Ni/CeO₂ frescos se sigue observando mayor cristalinidad en la fase de CeO₂ cuando el soporte se calcina a 700 °C. Por otra parte, los tamaños de cristalita para sendos NiO y CeO₂, aumentan con el aumento de la temperatura de calcinación del soporte, tal y como ocurre para los soportes libres de carga metálica.

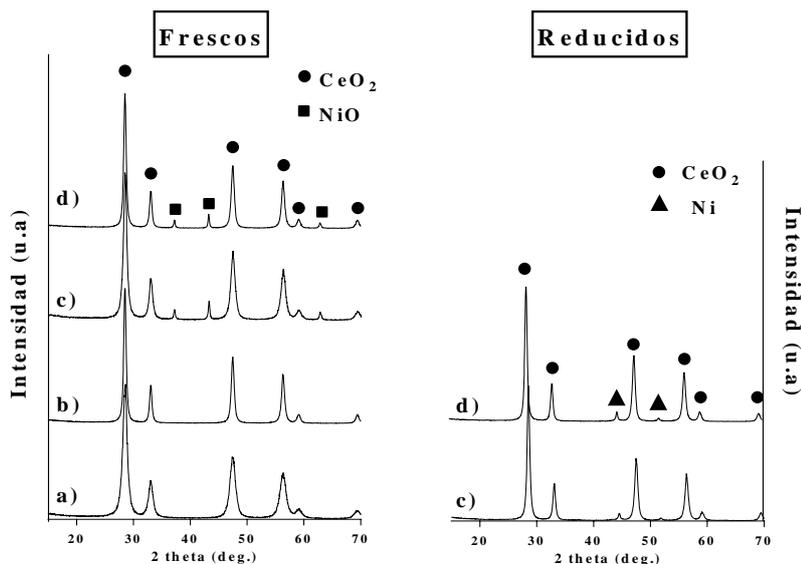


Figura 4.1. Difractogramas de muestras frescas y reducidas: a) $CeO_2(500)$, b) $CeO_2(700)$, c) $Ni_{10}/CeO_2(500)_{700}$, d) $Ni_{10}/CeO_2(700)_{700}$

Para las muestras reducidas, el catalizador $Ni_{10}/CeO_2(700)_{700}$ muestra un carácter cristalino mayor, al presentar picos asociados a las fases de Ni y de CeO_2 más estrechas. En cuanto a los tamaños de cristallita, las muestras reducidas presentan tamaños de cristallita de Ni inferiores al NiO de las muestras frescas, pero superiores para el caso del CeO_2 . No obstante, siguen la misma tendencia que las muestras frescas, presentando valores mayores con el aumento de temperatura de calcinación del soporte.

Tabla 4.5. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte en los tamaños de cristallita

	Frescos		Reducidos	
	D_{NiO} (nm)	D_{CeO_2} (nm)	D_{Ni} (nm)	D_{CeO_2} (nm)
CeO_2 (500)	-	8,8	-	*
CeO_2 (700)	-	15,8	-	*
Ni_{10}/CeO_2 (500) ₇₀₀	27,8	11,1	21,0	14,7
Ni_{10}/CeO_2 (700) ₇₀₀	30,6	15,4	23,4	16,2

* No se dispone de datos para estas muestras reducidas.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

Un aumento en la temperatura de calcinación del precursor catalítico, desde 600 a 800 °C permite apreciar en los difractogramas (Figura 4.2) fases más intensas y estrechas para las muestras frescas, especialmente para las de CeO_2 . Para la fase de NiO, no se aprecian cambios significativos en el tamaño de cristallita, variando entre 26,2 - 27,8 nm. Por otra parte, las cristallitas de CeO_2 aumentan de tamaño notablemente con la temperatura de calcinación del precursor, desde 9,8 hasta 18,5 nm (Tabla 4.6).

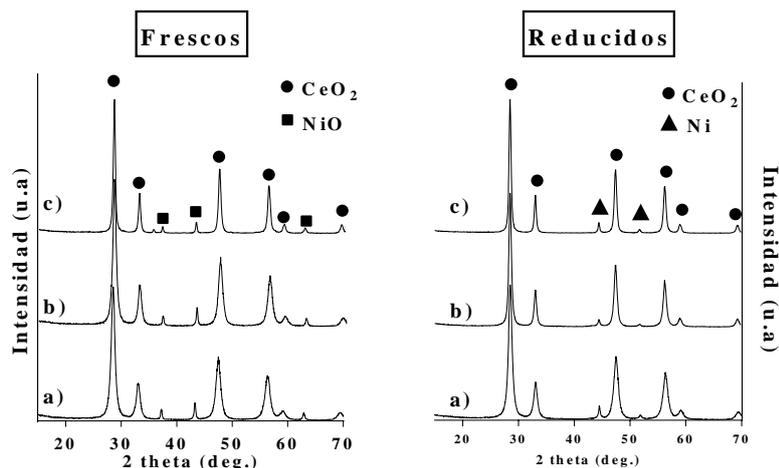


Figura 4.2. Difractogramas de muestras frescas y reducidas: a) Ni10/CeO₂(500)_600, b) Ni10/CeO₂(500)_700, c) Ni10/CeO₂(500)_800

Cabe mencionar que el difractograma del catalizador Ni10/CeO₂(500)_800 presenta un pequeño pico para un ángulo de Bragg en torno a 35° que fue identificado como una impureza de Fe asociada al reactor donde se llevaba a cabo la calcinación del precursor catalítico.

Tabla 4.6. Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores en los tamaños de cristalita

	Frescos		Reducidos	
	D _{NiO} (nm)	D _{CeO₂} (nm)	D _{Ni} (nm)	D _{CeO₂} (nm)
Ni10/CeO ₂ (500)_600	26,2	9,8	23,1	9,8
Ni10/CeO ₂ (500)_700	27,8	11,1	21,0	14,7
Ni10/CeO ₂ (500)_800	27,4	18,5	25,5	18,5

Por otra parte, para los catalizadores ya reducidos, el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700 muestra fases de Ni menos intensas que los otros dos catalizadores y valores de tamaño de cristalita inferiores para el Ni. En cambio, los picos asociados a las fases de CeO₂ presentan mayor carácter cristalino conforme se aumenta la temperatura de calcinación del precursor, así como mayores valores de tamaño de cristalita, que aumentan notablemente de 9,8 a 18,5 nm.

De nuevo, puede apreciarse que el tamaño de cristalita del Ni en los catalizadores reducidos es inferior en todo caso al correspondiente al NiO en las muestras frescas.

❖ Efecto de la carga metálica de Ni

Un aumento en la carga metálica implica un aumento en la intensidad de los picos asociados a las fases de NiO en los catalizadores frescos. Este aumento de intensidad es más notable en el caso de los picos asociados a Ni para los catalizadores reducidos. Los picos asociados a CeO₂ no presentan diferencias relevantes en las muestras frescas, sin embargo, para la muestra reducida, un aumento en la carga de Ni supone una ligera pérdida de carácter cristalino, presentando picos menos estrechos.

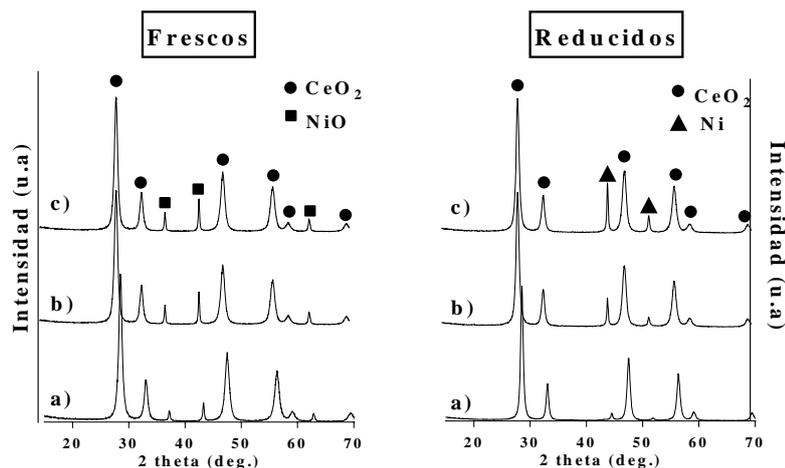


Figura 4.3. Difractogramas de muestras frescas y reducidas: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀, c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

Observando los valores de tamaño de cristalita (Tabla 4.7), se observa para las muestras frescas que el tamaño de NiO se incrementa inicialmente en mayor medida para un aumento de contenido de Ni del 10 al 15 %, de 27,8 a 31,8 nm; mientras que entre 15 y 20 % este incremento no es tan destacado. Por otra parte, el tamaño de cristalita de CeO₂ de manera poco significativa al aumentar la carga metálica, desde 11,1 a 11,9 nm.

En cuanto a las muestras reducidas, los tamaños de cristalita de Ni son menores que los del NiO en las muestras frescas, siguiendo una tendencia similar con respecto a la carga de Ni. En cambio, nuevamente, los tamaños de cristalita de CeO₂ aumentan con el tratamiento de reducción, siendo mayor la diferencia para el catalizador del 10 % en peso en Ni.

Tabla 4.7. Efecto de la carga de Ni en los tamaños de cristalita

	Frescos		Reducidos	
	D _{NiO} (nm)	D _{CeO₂} (nm)	D _{Ni} (nm)	D _{CeO₂} (nm)
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	27,8	11,1	21,0	14,7
Ni15/CeO ₂ (500) ₇₀₀	31,8	11,8	28,7	12,4
Ni20/CeO ₂ (500) ₇₀₀	31,9	11,9	29,5	12,3

Se puede concluir que la temperatura de calcinación tanto del soporte como del catalizador influye de manera destacada sobre la cristalinidad del CeO₂ soporte.

4.3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los análisis de TPR-H₂ se han realizado incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 950 °C para conocer la reducibilidad del catalizador y determinar su temperatura óptima de reducción.

Los resultados de este análisis se muestran entre las Figura 4.4-Figura 4.6 y las Tablas 4.8-4.10, agrupadas de acuerdo a los parámetros de síntesis de los catalizadores. Cabe

mencionar que los perfiles de TPR-H₂, aunque se muestren agrupados en la misma figura, han sido representados en la misma escala gráfica para poder comparar directamente el consumo (expresado como *mmol H₂/g·min*) para los diferentes casos.

Dado que los perfiles de reducción presentaban en todos los casos hombros adyacentes a los picos, se ha realizado un tratamiento de datos, deconvolucionando los picos y ajustándolos a un modelo tipo gaussiano, que ha permitido realizar un análisis más detallado de esta técnica. En las diferentes tablas se ha recopilado la información asociada al ajuste gaussiano, incluyendo las temperaturas asociadas a los máximos de los picos, así como diferentes valores de consumo de H₂, que se explicarán en detalle más adelante.

También se ha incluido el cálculo del grado de reducción de los materiales. Éste se obtiene de acuerdo a la *Ec. (4.1)*, donde se relaciona el consumo experimental de H₂ considerando el aporte del NiO, tanto el NiO superficial como el NiO en interacción con el soporte (región de temperatura entre 0-600 °C), con el consumo total de H₂ calculado a partir de la estequiometría de la reacción *red-ox* del NiO (1) y la masa real de Ni en el catalizador. Cabe mencionar que en todos los casos, el valor del grado de reducción ha superado el 100%, tal y como ocurría también en el trabajo de Manfro et al. [4]. Esto ocurre porque en la región de temperaturas consideradas para el cálculo, existe también contribución del soporte en el consumo de H₂ que no es tenido en cuenta en los cálculos teóricos. La reacción de reducción del CeO₂ (2) sólo se ha considerado para los cálculos de grado de reducción asociados a los soportes sin carga metálica.

$$\text{Grado de reducción (\%)} = \frac{\text{mmolH}_2/\text{g, experimental}}{\text{mmolH}_2/\text{g, teórico}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (4.1)}$$



❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂

La *Figura 4.4* muestra los perfiles de consumo de H₂ deconvolucionados para los soportes (izquierda) y para los catalizadores correspondientes (derecha). Puede observarse a la izquierda cómo los soportes de CeO₂ presentan dos regiones en sus perfiles de reducción, una a temperaturas medias (en torno a 200–550 °C, según la muestra) y otra a temperaturas más elevadas, entre 600 y 900 °C.

Es notable la diferencia en el perfil de reducción para la primera región de temperaturas, donde el CeO₂(500) muestra un aumento en el consumo de H₂ muy superior al CeO₂(700). Este primer pico en torno a 325 °C que muestra el soporte calcinado a 500 °C es característico del CeO₂ de mayor superficie específica, por lo que para muestras de menor superficie, en este caso el soporte calcinado a 700 °C, es posible que aparezca un pico mucho menos intenso (como en este caso) o, incluso, que no se muestre pico de consumo de H₂, tal y como ocurre en el trabajo de Ranga Rao et al. [20].

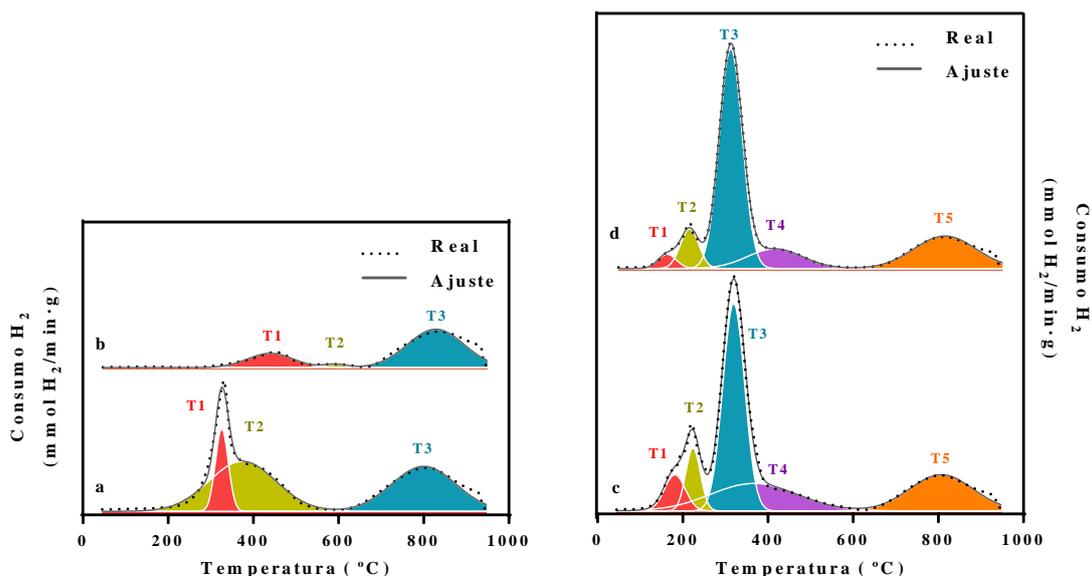


Figura 4.4. Perfiles de TPR-H₂ de los soportes: a) CeO₂(500), b) CeO₂(700) y de los catalizadores: c) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, d) Ni10/CeO₂(700)₇₀₀

En concreto, el consumo de H₂ en la primera región de temperaturas corresponde a la reducción del CeO₂ superficial y/o a las denominadas vacantes de oxígeno más fácilmente reducibles, mientras que el observado a temperaturas superiores, en torno a 800 °C, puede ser asociado al denominado *bulk* del CeO₂. Además, tal y como se ha mostrado en diferentes trabajos [21-23], la energía de formación de estas vacantes de oxígeno es aproximadamente un 30% más baja en la superficie del material que en dicho *bulk*. En el trabajo de Chary et al. [24] también se observaron dos picos de reducción a 480 y 800 °C para el CeO₂ puro; si bien la temperatura del primer pico difiere con la obtenida en este trabajo, esto puede ser debido a las diferentes condiciones de preparación de las muestras.

Tabla 4.8. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte en los resultados de TPR-H₂

	Ajuste gaussiano					G. red NiO _{sup} (%)	G. red (%)			
	Temperatura (°C)							Consumo (mmol _{H2} /g)		
	T1	T2	T3	T4	T5			OVD	NiO _{sup}	NiO/CeO ₂
CeO ₂ (500)	326	374	800	-	-	-	-	-	-	72
CeO ₂ (700)	438	591	827	-	-	-	-	-	-	32
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	182	224	320	367	807	0,48	1,21	1,10	73	132
Ni10/CeO ₂ (700) ₇₀₀	160	213	309	413	812	0,26	1,26	0,82	78	100

Un aumento en la temperatura de calcinación del soporte supone pues, que el porcentaje de CeO₂ superficial disminuya drásticamente por la sinterización parcial de éste durante el tratamiento térmico. Se observa, en consecuencia, un desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas, indicando una menor reducibilidad del material. Además, de acuerdo con trabajos previamente publicados, la reducibilidad de este material también dependería del tamaño de cristalita, parámetro muy influenciado por la temperatura [25, 26].

De esta manera, se observan diferencias notables en el grado de reducción de los soportes sin carga metálica. Esto podría ser debido a la dificultad que atañe reducir el *bulk* del material. El CeO₂ superficial es más fácilmente reducible que el contenido internamente en el *bulk* del material y dado que la mayor parte del consumo de H₂ del soporte CeO₂(700) está asociada a éste último, su grado de reducción no supera el 32 %, mientras, el soporte CeO₂(500) se reduce un 72 %. Además, el soporte calcinado a 700 °C presenta un mayor diámetro de cristalita (15,8 nm, frente a 8,8 nm), corroborando el fenómeno de sinterización.

Por otra parte, la adición del Ni supone la aparición de nuevos picos en la región de bajas temperaturas que se solapan con los correspondientes al soporte para esa zona. Los nuevos picos, T1 y T2, corresponden en primer lugar, a la creación de vacantes de oxígeno, OVD, (*oxygen vacancy defect*) en la estructura del CeO₂ características de este material y, en segundo lugar, el pico T3 está asociado al propio NiO.

De acuerdo al trabajo de Mamontov et al. [27], dichas OVD corresponden a la adición de defectos tipo Frenkel a la estructura de fluorita ideal del CeO₂. Estos defectos consisten en iones de oxígeno intersticiales que se desplazan de los centros de los sitios octaédricos, propios de su estructura. Es decir, las vacantes de oxígeno no implican la ausencia de iones oxígeno en la estructura del CeO₂, sino el desplazamiento de éstos de su sitio intersticial en la red cristalina ideal. Estos defectos están compensados para mantener la electroneutralidad del sólido por la reducción de cationes de Ce(IV) a Ce (III) [28]. La formación de OVD pueden llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, como los tratamientos térmicos con aire y/o hidrógeno [29] o el tratamiento químico de la superficie con metales soportados [30].

Tal y como se ha comentado previamente, la adición de metales al soporte de CeO₂ puede aumentar las vacantes de oxígeno del material. De acuerdo a datos previamente publicados [31], para las muestras de catalizador de Ni soportado sobre CeO₂, los picos a temperaturas entre 160 y 225 °C (picos T1 y T2, respectivamente) podrían estar asociados a la reducción del oxígeno adsorbido en estas vacantes aniónicas. El consumo principal de H₂ se representa mediante el pico T3 detectado entre 309 y 320 °C, asociado a la reducción del NiO superficial [32]. Mientras, el pico T4 situado a temperaturas superiores a 320 °C incluiría una doble contribución, por un lado el NiO en fuerte interacción con el soporte y por otro, el CeO₂ superficial. Como puede observarse en la *Figura 4.4*, esta contribución es mayor para los catalizadores soportados en CeO₂(500). Finalmente, el pico T5 estaría asociado al *bulk* del soporte de CeO₂.

De esta manera, a partir de los datos del ajuste gaussiano, se ha realizado un cálculo del consumo de H₂ asociado a las vacantes de oxígeno, así como al NiO superficial, corroborándose que un aumento de temperatura de calcinación del soporte disminuye la concentración de estas vacantes y, en cambio, no supone un cambio significativa en la cantidad de NiO superficial. Esto último estaría en línea con las propiedades texturales, ya que al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 700 °C, la superficie específica y el volumen de poro del soporte disminuyen, admitiendo una menor cantidad de NiO a incorporar en la estructura interna del catalizador y generando menos defectos superficiales por la sinterización parcial del material, disminuyendo así las vacantes de oxígeno.

Así mismo, aumentar la temperatura de calcinación del soporte desplaza notablemente hacia mayores temperaturas el pico T4, indicando una mayor dificultad para reducir tanto el NiO en fuerte interacción con el soporte, como el posible CeO₂ superficial.

Se ha calculado el grado de reducción de los catalizadores Ni/CeO₂, considerando únicamente el consumo de H₂ asociado al pico a temperatura T3, correspondiente al NiO superficial (G. red NiO_{sup}). Puede observarse que no alcanza el 100 % de la reducción del NiO, corroborando así que parte de éste se encuentra en interacción con el soporte de CeO₂.

El grado de reducción es mayor del 100 % para el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ por la contribución del CeO₂ superficial, así como de las OVD, en el consumo experimental de H₂. Sin embargo, para el catalizador Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ se obtiene un valor del 100 %, dada la menor contribución de éstos últimos en el consumo.

❖ **Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico**

La *Figura 4.5* y *Tabla 4.9* muestran los resultados del TPR-H₂ para las muestras de catalizador calcinadas a diferentes temperaturas entre 600 y 800 °C.

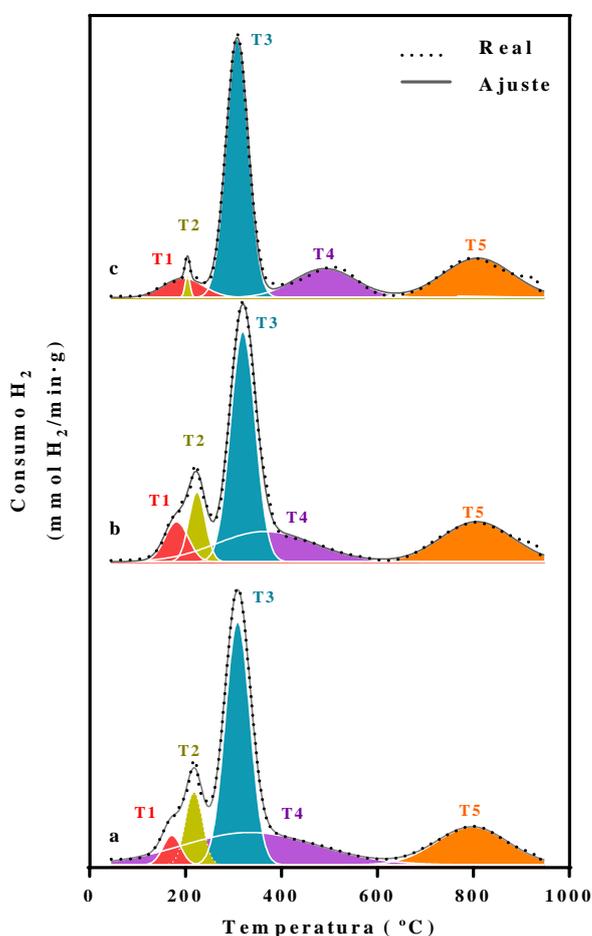


Figura 4.5. *Perfiles de TPR-H₂: a) Ni10/CeO₂(500)₆₀₀, b) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, c) Ni10/CeO₂(500)₈₀₀*

Nuevamente con la ayuda de la deconvolución de picos pueden observarse cinco máximos de temperatura: T1 y T2 asociados a las vacantes de oxígeno del material, T3 corresponde al NiO superficial y T4 al NiO fuertemente ligado al soporte y al CeO₂ superficial, y finalmente T5, el pico asociado al *bulk* del soporte. Cabe mencionar que el catalizador Ni10/CeO₂(500)₈₀₀ muestra una distribución de la curva de reducción que difiere ligeramente con las de los otros dos catalizadores, ya que el pico a T4, se encuentra desplazado hacia

mayores temperaturas de reducción, indicando una mayor interacción del NiO con el soporte que los otros catalizadores, o bien, la presencia de especies de CeO₂ superficiales más difíciles de reducir.

Empleando los datos del ajuste gaussiano, se puede ver que los catalizadores Ni10/CeO₂(500)_600 y Ni10/CeO₂(500)_700 muestran una concentración de vacantes de oxígeno similares y que éstas disminuyen notablemente cuando la temperatura de calcinación del precursor catalítico asciende a 800 °C. Así, se corroborarían también los resultados del XRD, ya que un aumento en la temperatura de calcinación de 600 a 800 °C, conlleva un aumento en el tamaño de cristalita del CeO₂, que está directamente relacionado con la generación de vacantes de oxígeno.

Tabla 4.9. Efecto de la temperatura de calcinación del precursor en los resultados de TPR-H₂

	Ajuste gaussiano					G. red NiO _{sup} (%)	G. red (%)			
	Temperatura (°C)							Consumo (mmol _{H2} /g)		
	T1	T2	T3	T4	T5			OVD	NiO _{sup}	NiO/CeO ₂
Ni10/CeO₂(500)_600	172	218	309	335	798	0,51	1,38	1,09	84	139
Ni10/CeO₂(500)_700	182	224	320	367	807	0,48	1,21	1,10	73	132
Ni10/CeO₂(500)_800	196	204	308	491	810	0,15	1,20	0,80	75	106

En cuanto al consumo de H₂ por parte del NiO superficial, disminuye al aumentar la temperatura desde 600 a 700 °C, mientras que es similar los catalizadores calcinados a 700 y 800 °C. De nuevo, esta información estaría en línea con la obtenida en las propiedades texturales, donde una mayor temperatura de calcinación del precursor podría favorecer la sinterización parcial del material, disminuyendo superficie específica y volumen de poro y desfavoreciendo la integración de las partículas de NiO en la estructura interna del catalizador, limitándolo a la superficie de éste. Nuevamente, se ha realizado el cálculo del grado de reducción considerando únicamente el NiO superficial, obteniendo valores inferiores al 100 % que corroborarían la presencia de NiO fuertemente ligado al soporte.

Por último, puede observarse de nuevo que el grado de reducción para los catalizadores es superior al 100 % y presenta una tendencia descendente con el aumento de temperatura de calcinación. Esto sería debido a la menor contribución de las vacantes de oxígeno en el consumo experimental.

❖ **Efecto de la carga metálica de Ni**

Finalmente, el efecto de la carga metálica en los resultados de TPR-H₂ se muestra en la *Figura 4.6* y *Tabla 4.10*. El ajuste gaussiano de estos picos muestra también cinco picos de deconvolución, asociados a las vacantes de oxígeno (T1 y T2), al NiO superficial (T3), NiO fuertemente ligado al soporte y/o el CeO₂ superficial (T4) y al *bulk* del CeO₂ (T5).

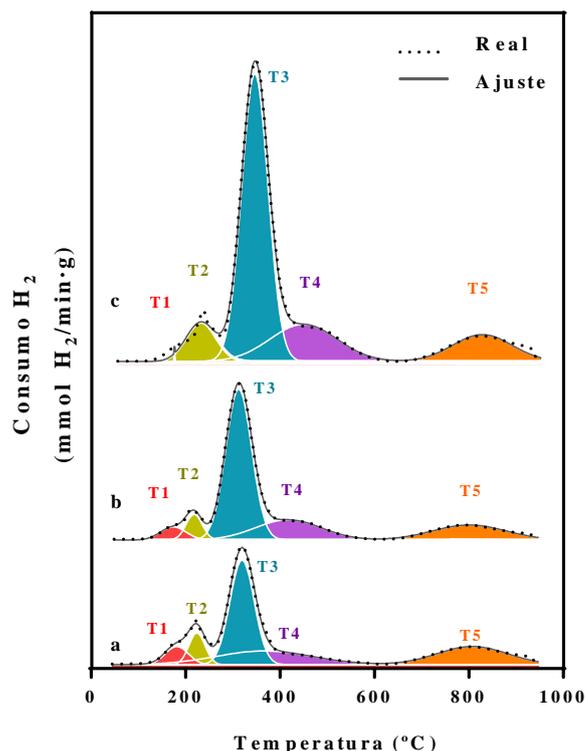


Figura 4.6. Perfiles de TPR-H₂: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀, c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

De acuerdo a estos resultados, puede observarse que la generación de OVC no es proporcional al contenido de Ni, presentando un mínimo para el catalizador del 15 %. Así mismo, este catalizador muestra una fase de NiO superficial con mayor facilidad para reducirse pues presenta su pico T3 a menor temperatura que los otros dos catalizadores, especialmente que el catalizador con el 20% de Ni.

Tabla 4.10. Efecto del contenido de Ni en los resultados de TPR-H₂

	Ajuste gaussiano								G.red NiO _{sup} (%)	G. red (%)
	Temperatura (°C)					Consumo (mmol _{H2} /g)				
	T1	T2	T3	T4	T5	OVD	NiO _{sup}	NiO/CeO ₂		
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	182	224	320	367	807	0,48	1,21	0,46	73	132
Ni15/CeO ₂ (500) ₇₀₀	174	218	313	418	801	0,35	1,81	0,61	71	107
Ni20/CeO ₂ (500) ₇₀₀	171	227	341	444	823	0,52	3,54	1,12	106	159

Por otra parte, el pico T4 asociado al NiO que interacciona fuertemente con el soporte y el CeO₂ superficial se desplaza hacia temperaturas de reducción superiores al aumentar el contenido metálico, indicando una menor reducibilidad del catalizador. Además, el consumo de H₂ de la interacción del NiO-CeO₂ aumenta considerablemente con el contenido de Ni, especialmente para el catalizador del 20 %.

Observando los valores de grado de reducción considerando únicamente el NiO superficial, puede apreciarse que los catalizadores del 10 y 15 % de Ni no alcanzan el 100 %, indicando que parte del NiO se encuentra en fuerte interacción con el soporte. Sin embargo, esto

es diferente para el catalizador del 20 %, que presenta un valor del 106 %. Tal vez, para este catalizador se podrían haber generado otras OVC o diferentes especies de CeO_2 superficial que contribuyeran al consumo de H_2 en la región de temperatura en la que reduce el NiO superficial.

Respecto a los valores del grado de reducción total, puede observarse que el catalizador Ni15/CeO₂(500)₇₀₀, si bien sobrepasa el valor del 100 %, es el que menos desviación presenta, pese a haber incluido igualmente las contribuciones de OVD, NiO y CeO_2 superficial. Esto permitiría plantear dos hipótesis. Por un lado, dado que los picos T1 y T2 aparecen igualmente en este perfil, sería posible que hubiera menor cantidad de CeO_2 superficial que contribuyeran en la integración del pico T4, por lo que este pico podría estar asociado únicamente al NiO fuertemente ligado al soporte. Por otro lado, podría plantearse la hipótesis de que parte del NiO no ha podido reducirse y no figura en el perfil de TPR- H_2 . Este fenómeno fue observado en varios trabajos previamente publicados, donde se estudió que parte de las partículas de NiO podrían estar incorporadas dentro de la red cristalina del CeO_2 , formando especies muy difícilmente reducibles y que no aparecerían en los perfiles de TPR- H_2 para las condiciones de análisis empleadas [33, 34]. El hecho de que el catalizador del 15 % de Ni presente una menor concentración de OVC (vacantes cuya formación está directamente relacionada con la interacción metal-soporte), podría indicar que dicha interacción para este catalizador en concreto sería diferente, lo que estaría en línea con la hipótesis planteada previamente.

4.3.1.4. Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

El análisis de TPD- NH_3 es un método comúnmente empleado para el estudio de la acidez de los materiales. Entre las Figuras 4.7-4.9 se muestran los perfiles de desorción de las muestras frescas obtenidos en este análisis, comparando los diferentes parámetros de síntesis de los catalizadores y su influencia en dichos resultados. Así mismo, las Tablas 4.11-4.13 incluyen los porcentajes de distribución de fortaleza de los sitios ácidos y los valores de acidez total calculados a partir de la integración de los perfiles de desorción.

En todas las curvas asociadas a los catalizadores de Ni, existe solapamiento de picos en la primera región de temperaturas que, de acuerdo con la literatura, podrían indicar la presencia de diferentes estados de adsorción del NH_3 o la formación de nuevos sitios ácidos durante el análisis [20]. Por ello y para poder obtener la mayor información posible de estos perfiles, las curvas de desorción se han representado nuevamente realizando la deconvolución de picos, empleando un ajuste de tipo gaussiano. Esto además ha permitido diferenciar entre la distribución de diferentes fortalezas de los sitios ácidos, distinguiendo sitios ácidos de fortaleza baja, media y alta en función de la región de temperatura en la que ha aparecido el pico.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO_2

En la Figura 4.7 a) puede observarse que los perfiles de desorción de los soportes son similares, aunque el $\text{CeO}_2(500)$ presenta mayor intensidad. Se puede dividir en cuatro regiones, siendo las mejor diferenciadas la primera entre 200-300 °C (T1) y la segunda, entre 300-500 °C (T2). Así mismo, existen otras dos regiones que varían dependiendo de la temperatura de calcinación. Para el soporte calcinado a 500 °C, estas dos regiones se encuentran entre 500-550 °C (T3) y 600-750 °C (T4); mientras, para el calcinado a 700 °C, la tercera región es casi inapreciable y la cuarta se encuentra a mayores temperaturas, entre 700-750 °C (T4). Para los

soportes de CeO₂, se van a considerar como centros ácidos de fortaleza baja aquellos cuyos picos de desorción aparezcan entre 100-300 °C (T1), de fortaleza media aquellos entre 300-500 °C (T2) y de fortaleza alta aquellos entre 500-800 °C (T3 y T4).

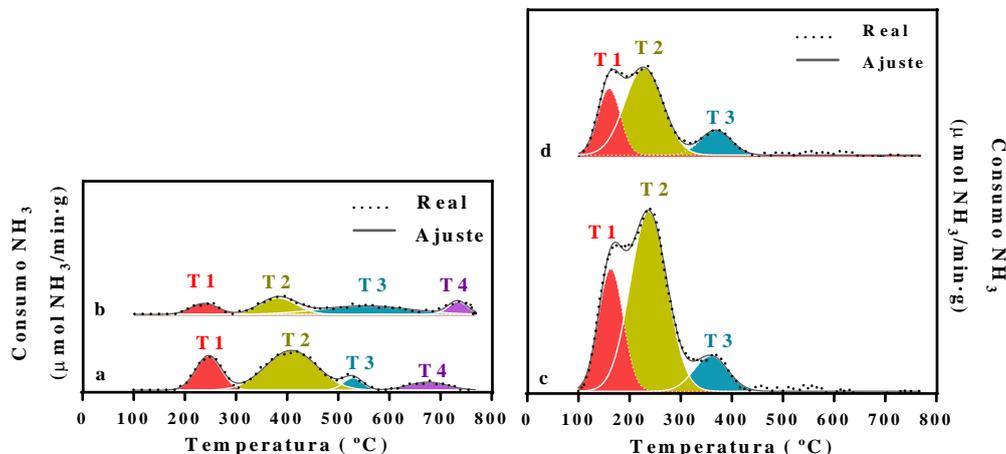


Figura 4.7. Perfiles de TPD-NH₃ de los soportes: a) CeO₂(500), b) CeO₂(700) y de los catalizadores: c) Ni10/CeO₂(500)_700, d) Ni10/CeO₂(700)_700

Los catalizadores, mostrados en la Figura 4.7 b), no presentan pico en la región asociada a centros ácidos de fortaleza alta, por lo que sólo presentan centros de fortaleza baja, entre 100 y 200 °C (T1), media-baja en torno a 300 °C (T2) y media, entre 300 y 400 °C (T3).

En la Tabla 4.11 están incluidas las temperaturas de los diferentes picos, así como la distribución de la acidez en función de la fortaleza de los sitios ácidos y el valor de acidez total. En base a estos datos, se puede observar que un aumento en la temperatura de calcinación desde 500 a 700 °C supone un descenso drástico en la acidez del soporte de CeO₂. Pese al poco carácter ácido del CeO₂, la distribución de los sitios ácidos es mayoritariamente del tipo medio-alto para ambos soportes.

Tabla 4.11. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte en los valores de acidez

Ajuste gaussiano								
Soportes	Temperatura (°C)				Fortaleza (%)			Acidez total (μmol NH ₃ /g)
	T1	T2	T3	T4	Baja (T1)	Media (T2)	Alta (T3-T4)	
CeO ₂ (500)	245	413	528	675	16	50	34	64
CeO ₂ (700)	241	372	551	740	20	57	23	18
Catalizadores								
Catalizadores	Temperatura (°C)				Fortaleza (%)			Acidez total (μmol NH ₃ /g)
	T1	T2	T3	T4	Baja (T1)	Media-Baja (T2)	Media (T3)	
Ni10/CeO ₂ (500)_700	151	238	362	-	32	53	15	151
Ni10/CeO ₂ (700)_700	145	227	367	-	28	56	16	78

La adición de Ni a los soportes de CeO₂ supone un incremento destacable en la acidez total de los catalizadores, así como la aparición de nuevos centros ácidos a temperaturas entre 145-151 °C de fortaleza baja (T1) y la intensificación de los picos asociados a centros de fortaleza media-baja (T2), así como la desaparición de picos de fortaleza alta que sí estaban

presentes en los soportes sin carga metálica. Los centros de menor fortaleza, asociados a los picos T1 y T2, están presentes de manera mayoritaria en ambos catalizadores, siendo el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ el que presenta un mayor valor de acidez total.

Resulta interesante observar cómo la incorporación de Ni, independientemente de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂, implica siempre un aumento en la acidez total de la muestra debido al bajo carácter ácido del soporte. De acuerdo con la bibliografía, la incorporación de Ni conlleva la formación de sitios ácidos adicionales, que según la cantidad relativa de metal que se añada, es muy significativa [35]. Tal y como ocurre en el trabajo de Yang et al., la adición de Ni al soporte de CeO₂ genera nuevos sitios ácidos débiles y, en menor medida, sitios ácidos medios que podrían estar relacionados con la formación de sitios ácidos en la interfase entre los dos compuestos [24]. De acuerdo con esta información, la incorporación del Ni cambia notablemente el perfil de TPD-NH₃. El primer pico que se observa a temperaturas en torno a 150 °C, así como el tercer pico, a temperaturas en torno a 365 °C, debidos a la incorporación del metal.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

En la *Figura 4.8* se muestran los perfiles de desorción para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas y la *Tabla 4.12* muestra los valores de acidez, las temperaturas de los picos de desorción y la distribución de la acidez. De acuerdo con la deconvolución de los perfiles, los catalizadores presentan tres regiones de temperatura bien diferenciadas.

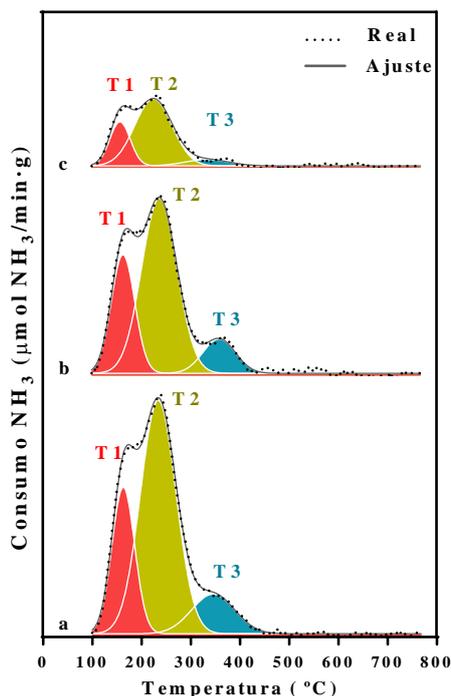


Figura 4.8. Perfiles de TPD-NH₃: a) Ni10/CeO₂(500)₆₀₀, b) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y c) Ni10/CeO₂(500)₈₀₀

El aumento de la temperatura de calcinación del precursor catalítico de 600 a 800 °C supone un evidente descenso en la intensidad de los picos y, por tanto, en la concentración total de sitios ácidos, disminuyendo drásticamente de 196 a 58 µmol NH₃/g. Así mismo, la distribución de acidez muestra centros predominantemente de fortaleza media-baja para los tres

catalizadores, aunque cabe mencionar que el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ casi duplica e incluso triplica la proporción de centros de fortaleza media en comparación con los otros dos catalizadores. Puede observarse también que la temperatura de los máximos T2 (238 °C) y T3 (362 °C) presenta valores algo superiores que para el resto de catalizadores.

Tabla 4.12. Efecto de la temperatura de calcinación del precursor en los valores de acidez

Ajuste gaussiano							
	Temperatura (°C)			Fortaleza (%)			Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
	T1	T2	T3	Baja (T1)	Media-Baja (T2)	Media (T3)	
Ni10/CeO ₂ (500) ₆₀₀	163	223	346	24	67	8	196
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	151	238	362	32	53	15	151
Ni10/CeO ₂ (500) ₈₀₀	145	219	337	27	68	5	58

❖ Efecto de la carga metálica de Ni

El efecto de la carga metálica en la acidez de los catalizadores puede observarse en la *Tabla 4.13* y *Figura 4.9*, presentando de nuevo las tres regiones de temperatura bien distinguidas.

Tabla 4.13. Efecto de la carga metálica de Ni en los valores de acidez

Ajuste gaussiano							
	Temperatura (°C)			Fortaleza (%)			Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
	T1	T2	T3	Baja (T1)	Media-Baja (T2)	Media (T3)	
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	151	238	362	32	53	15	151
Ni15/CeO ₂ (500) ₇₀₀	150	224	355	33	62	5	107
Ni20/CeO ₂ (500) ₇₀₀	146	231	361	34	49	17	144

Los tres catalizadores presentan una distribución de la fortaleza ácida predominantemente media-baja, siendo muy similares en cuanto a composición de centros ácidos de fortaleza baja. Así mismo, aumentar la carga metálica desplaza los picos T1 hacia menores temperaturas, aunque se trata de variaciones poco significativas.

Si bien anteriormente se ha comentado que la adición de metales de transición a soportes de carácter poco ácido implica generalmente un aumento en la acidez total del material en comparación con la del soporte, este aumento no siempre es proporcional con la adición de carga metálica, tal y como ocurre en este trabajo.

De forma general, se podría decir que los soportes catalíticos presentan un límite de carga metálica a partir del cual, los catalizadores empiezan a mostrar propiedades físico-químicas diferentes, como la acidez [36]. Así, en este caso, un aumento de la cantidad de Ni desde un 10 a un 15 % supone un descenso en la acidez total de en torno al 30%. Sin embargo, al aumentar nuevamente la carga de Ni de 15 a 20 % la acidez vuelve a incrementarse, en torno a un 25%. Así mismo, la distribución de los tipos de centros ácidos se ve modificada,

especialmente para el catalizador Ni15/CeO₂(500)₇₀₀, que muestra un menor porcentaje de sitios ácidos de fortaleza media.

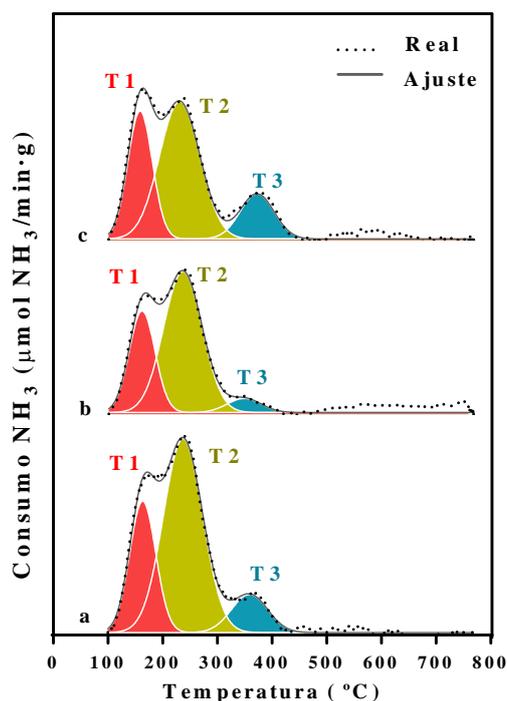


Figura 4.9. Perfiles de TPD-NH₃: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀, c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

4.3.1.5. Quimisorción de H₂

En las Tablas 4.14 y 4.16 se muestran los resultados del análisis de quimisorción de H₂. Se especifican valores de dispersión metálica y el tamaño cúbico de cristalita, así como la cantidad de H₂ adsorbido mediante el método de pulsos (*H₂-ads*). Estos resultados, de nuevo, se mostraran estudiando los diferentes parámetros de síntesis de los catalizadores.

Cabe mencionar que para todos los catalizadores se han obtenido valores de dispersión muy bajos, fenómeno también observado en otros trabajos [10]. Hay que considerar además, que el soporte de CeO₂ haya quimisorbido también H₂ en las condiciones de análisis [37, 38], incluyendo un error experimental para todas las medidas. Por ello, estos resultados serán analizados en base a su tendencia, más que en base a los propios valores. Dichas tendencias se compararán con los resultados obtenidos en la técnica del XRD, en los que se han determinado en todos los casos valores de tamaño de cristalita menores que los obtenidos por quimisorción.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂

En la Tabla 4.14 puede observarse que un aumento en la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂ hace disminuir el valor de dispersión metálica. Esto se ve reflejado en un mayor tamaño de partícula, que aumenta notablemente.

Tabla 4.14. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte en los análisis de quimisorción

	Dispersión metálica (%)	Tamaño cristalita (nm)	H ₂ adsorbido (μmol H ₂ /g)
Ni10/CeO ₂ (500)_700	2,72	31,0	22,7
Ni10/CeO ₂ (700)_700	1,85	45,5	15,1

Los tamaños cúbicos de cristalita obtenidos mediante esta técnica difieren en valor con los obtenidos en el XRD (Tabla 4.5), 21,0 y 23,4 nm para los catalizadores con los soportes calcinados a 500 y 700 °C, respectivamente. No obstante, presentan la misma tendencia, obteniéndose mayores tamaños de cristalita cuando el soporte se calcina a mayor temperatura.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

Aumentar la temperatura de calcinación del precursor catalítico supone un efecto interesante y presenta tendencias similares a las observadas en los análisis de XRD. Recordando los resultados mostrados para esta técnica para los catalizadores reducidos (Tabla 4.6), el catalizador calcinado a 700 °C mostraba un mínimo de diámetro de partícula de 21,0 nm, seguido del calcinado a 600 °C (23,1 nm) y finalmente, el calcinado a 800 °C (25,5 nm).

Los resultados de la quimisorción muestran un máximo de dispersión metálica para una temperatura de calcinación de 700 °C y, por tanto, un mínimo para el tamaño cúbico de cristalita. Así mismo, el catalizador Ni10/CeO₂(500)_800 es el que muestra menores valores de dispersión, así como un mayor tamaño cúbico de cristalita.

Tabla 4.15. Efecto de la temperatura de calcinación del precursor en los análisis de quimisorción

	Dispersión metálica (%)	Tamaño cristalita (nm)	H ₂ adsorbido (μmol H ₂ /g)
Ni10/CeO ₂ (500)_600	1,90	44,5	15,6
Ni10/CeO ₂ (500)_700	2,72	31,0	22,7
Ni10/CeO ₂ (500)_800	1,13	75,0	9,0

Nuevamente, dado que los tres catalizadores presentan cargas metálicas similares, los valores de adsorción de H₂ presentan las mismas tendencias que el resto de variables.

❖ Efecto de la carga metálica de Ni

Puede apreciarse que el catalizador que contiene el 10 % Ni es aquel que presenta un mayor valor de dispersión metálica. Al aumentar la carga metálica a un 15 % de Ni, el valor de dispersión metálica disminuye notablemente para aumentar ligeramente para cargas de Ni del 20 %. Por consiguiente, los tamaños cúbicos de cristalita presentan un máximo para el catalizador del 15 % de Ni y un mínimo para el del 10 %.

Tabla 4.16. Efecto de la carga metálica de Ni en los análisis de quimisorción

	Dispersión metálica (%)	Tamaño cristalita (nm)	H ₂ adsorbido (μmol H ₂ /g)
Ni10/CeO ₂ (500)_700	2,72	31,0	22,7
Ni15/CeO ₂ (500)_700	1,30	65,1	16,6
Ni20/CeO ₂ (500)_700	1,62	52,2	27,1

La tendencia de estos resultados difieren de la obtenida en el XRD (*Tabla 4.7*), donde se observaba un progresivo aumento del tamaño de cristalita para los catalizadores reducidos, siendo más significativo el cambio al aumentar la carga metálica de 10 a 15 % de Ni.

A priori, un mayor contenido de Ni debería mostrar un aumento progresivo de la superficie metálica, pues sería posible adsorber mayor cantidad de H_2 en la superficie del catalizador, sin embargo, se observa un mínimo para el catalizador del 15 %. Es decir, cuando el tamaño de cristalita es mayor, la superficie metálica disminuye. Esto podría estar indicando que parte del Ni de este catalizador no se encuentra disponible para la adsorción del H_2 . Esto estaría en línea con los resultados observados en el TPR- H_2 (*Tabla 4.10*) y podría corroborar las diferencias estructurales Ni-CeO₂ internas con respecto a los otros catalizadores, pese a haber sido preparados mediante el mismo protocolo de síntesis.

4.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las *Figuras 4.10* y *4.12* se muestran las imágenes obtenidas del SEM para una escala de 1 μm y 5000 ampliaciones. Los materiales presentaban en general una morfología muy similar, compuesta principalmente por los cristales de NiO (que aparecen como estructuras globulares más brillantes) y las estructuras asociadas al CeO₂. Para poder asegurar que lo que estábamos viendo correspondía con lo citado, se realizó a su vez análisis químico *in-situ* mediante la técnica EDX (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*).

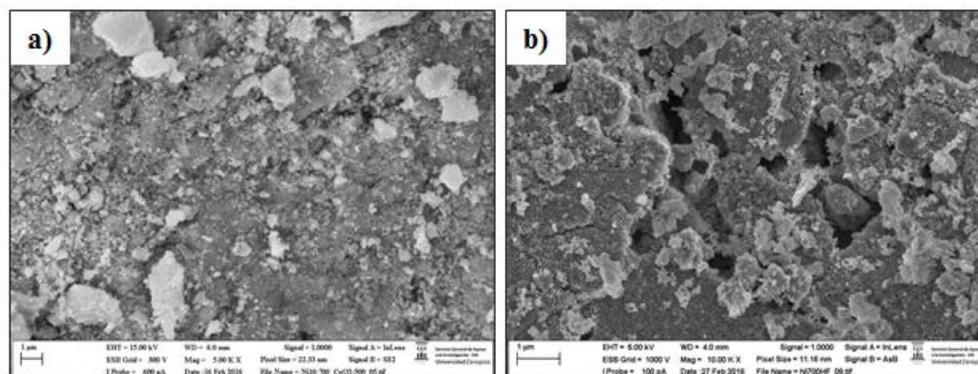


Figura 4.10. Imágenes SEM catalizadores frescos: a) Ni10/CeO₂(500)_700 y b) Ni10/CeO₂(700)_700

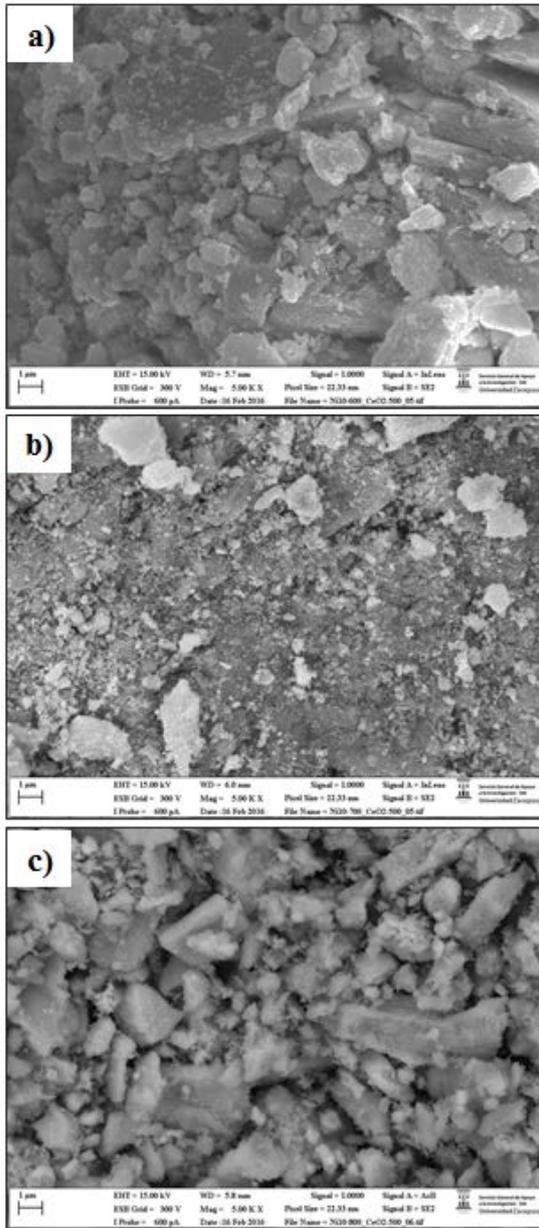


Figura 4.11. Imágenes SEM catalizadores frescos: a) Ni10/CeO₂(500)₆₀₀, b) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, c) Ni10/CeO₂(500)₈₀₀

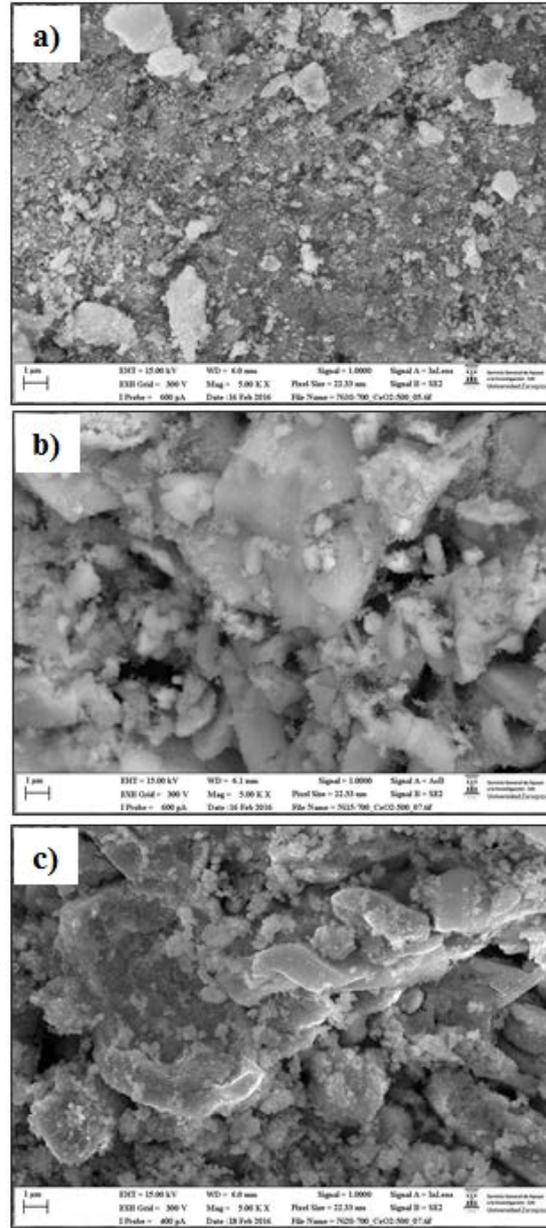


Figura 4.12. Imágenes SEM catalizadores frescos: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀, c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

Cabe mencionar que el CeO_2 , aparecía tanto en la forma de cristal, como en estructuras más amorfas (Figura 4.13), lo que podría indicar que no sólo existe la estructura cristalina tipo fluorita identificada en el XRD, sino también otras diferentes con menor cristalinidad.

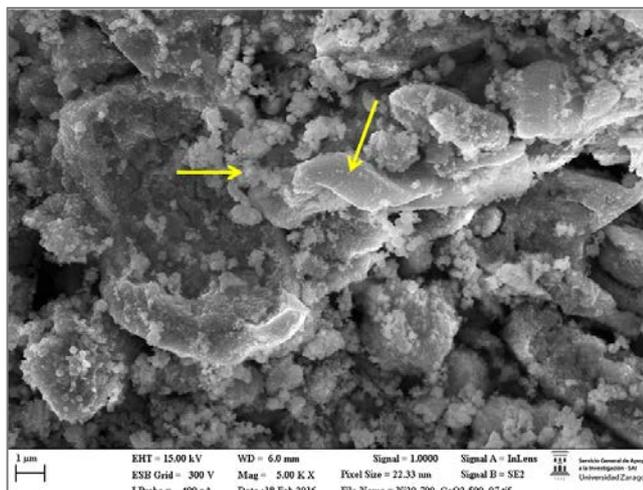


Figura 4.13. Imagen de SEM del catalizador Ni20/CeO₂(500)₇₀₀, indicando diferentes especies de CeO₂ (escala 1 μm, 5000 ampliaciones)

4.3.1.7. Espectrometría de plasma (ICP-OES)

El análisis de ICP-OES se realizó en este apartado con el objetivo de cuantificar el contenido real de metal en el catalizador fresco calcinado. La Tabla 4.17 muestra los resultados de estos análisis.

Tabla 4.17. Contenido real de Ni

	Contenido real Ni (% en peso)
Ni10/CeO ₂ (500) ₆₀₀	9,644 ± 0,085
Ni10/ CeO ₂ (500) ₇₀₀	9,793 ± 0,098
Ni10/ CeO ₂ (500) ₈₀₀	9,418 ± 0,066
Ni10/ CeO ₂ (700) ₇₀₀	9,592 ± 0,013
Ni15/ CeO ₂ (500) ₇₀₀	15,060 ± 0,111
Ni20/ CeO ₂ (500) ₇₀₀	19,670 ± 0,089

De esta manera, se demuestra la buena incorporación del Ni al catalizador mediante el método de impregnación a humedad incipiente, acercándose a los valores teóricos de carga metálica.

4.3.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica se ha estudiado desde dos puntos de vista: el primero estudia los resultados globales de actividad de los catalizadores (χ_{gli} , CC_{liq} y CC_{gas}) y el segundo, las selectividades a los productos deseados (S_A). Así mismo, se ha analizado también el efecto del tiempo de experimento en estas variables.

Los experimentos fueron realizados en atmósfera de N_2 en la instalación continua a escala de laboratorio de la Universidad de Zaragoza, descrita en el apartado 3.4.1.1. *Metodología Experimental* del Capítulo 3 de esta Tesis.

Para dichos experimentos, se emplearon 1 g de catalizador, 227 °C de temperatura y 33 bar de presión. Se alimentó una disolución acuosa del 5 % en peso de glicerina, empleando un caudal de 1 ml/min durante 3 horas. Los productos gaseosos fueron analizados por un micro-GC conectado *online*, mientras que los líquidos se analizaron posteriormente por GC-FID y TOC. Los productos líquidos se recogían cada hora de reacción, con el objeto de estudiar la evolución temporal de las variables globales y de la distribución de líquidos.

Todos los experimentos debían presentar un cierre de balance de materia igual o mayor al 95 % en peso para considerarlos válidos. Las variables estudiadas fueron calculadas de acuerdo a la metodología mostrada en el apartado 3.4.2. *Variables y cálculos* del Capítulo 3 de este trabajo.

La composición de la fase líquida producto consistía en una mezcla de cetonas, mono y poli-alcoholes, así como ácidos, agua y glicerina no reaccionada. Los compuestos mayoritarios fueron 1,2-propanodiol (1,2-PDO), acetol, etanol (EtOH) y etilenglicol (EG). Otros productos detectados y cuantificados en menor concentración fueron metanol, acetaldehído, acetona y ácido acético, presentes en algunos experimentos, y que fueron útiles para determinar la ruta de reacción favorecida por los catalizadores.

Cabe mencionar que para todos los experimentos se obtuvo una formación de gas muy baja, que dificulta la realización con precisión de sus correspondientes análisis. No obstante, se mostrarán los resultados obtenidos dado que los productos líquidos se ven influenciados por la presencia de ciertos gases, como el H_2 .

Para poder relacionar los resultados de actividad con la caracterización de los materiales, se van a presentar de nuevo los datos en bloques de información de acuerdo con los parámetros de síntesis de los catalizadores.

4.3.2.1. Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO_2

❖ Resultados globales: χ_{gli} , CC_{liq} y CC_{gas}

Los resultados globales que muestran el efecto de la temperatura de calcinación del soporte se muestran en la *Tabla 4.18*.

Observando los resultados de CC_{liq} y CC_{gas} , se aprecia que la suma de ambos valores no corresponde a la χ_{gli} total. De acuerdo con la literatura, el CO_2 puede disolverse con facilidad en disoluciones acuosas de alcoholes [40] para formar ácido carbónico, carbonatos y/o

bicarbonatos que afectarían al balance al carbono total. No obstante, cuantificar el carbono inorgánico presente en el medio acuoso presenta bastantes dificultades e imprecisiones; en función de las condiciones ambientales (como presión o temperatura) el CO₂ puede volver a liberarse nuevamente a la atmósfera en mayor o menor medida, viéndose alterados los valores de concentración de carbono inorgánico.

Tabla 4.18. Efecto de la temperatura de calcinación del CeO₂ en los resultados globales (valor medio % ± SD %)

	χ_{gli} (%)	CC _{líq} (%)	CC _{gas} (%)
Ni10/CeO ₂ (500)_700	28,98 ± 0,28	21,35 ± 0,47	1,13 ± 0,03
Ni10/CeO ₂ (700)_700	25,51 ± 0,14	24,03 ± 0,14	1,54 ± 0,95

Contrastando estos resultados con la caracterización mostrada anteriormente, se observa que los valores de χ_{gli} pueden estar influenciados por los tamaños de cristalita de Ni (D_{Ni}) para las muestras reducidas (Tabla 4.5) presentando mayor actividad aquel que muestra menor tamaño de cristalita, en este caso, Ni10/CeO₂(500)_700 (21,0 nm). Así mismo, los resultados de acidez también estarían en línea con estos, siendo más activo el catalizador más ácido: Ni10/CeO₂(500)_700 (Tabla 4.11) y también los resultados de quimisorción, donde una mayor dispersión metálica y menor diámetro de partícula activa fomentaría la actividad catalítica (Tabla 4.14).

Cabe mencionar que se llevaron a cabo experimentos empleando los soportes CeO₂(500) y CeO₂(700) sin carga metálica para comprobar su actividad. Se obtuvieron en ambos casos valores de χ_{gli} y CC_{líq} inferiores al 5 %, detectándose únicamente en los cromatogramas pequeños picos de acetona no significativos. Se considera que los soportes sin Ni no presentan actividad catalítica, pues los valores de conversión obtenidos estarían dentro del error experimental.

❖ Selectividad global a productos líquidos

La Tabla 4.19 recopila los valores de selectividad a los compuestos producto de este proceso. Se observa que al aumentar la temperatura de calcinación del soporte de 500 a 700 °C, se fomenta en mayor medida la ruta de reacción del 1,2-PDO que la del etilenglicol, si bien la selectividad a 1,2-PDO disminuye considerablemente.

De acuerdo con la bibliografía reciente [41], la reacción de hidrogenólisis de la glicerina para formar 1,2-PDO requiere generalmente un sistema catalítico que presente tanto capacidad para deshidratar como para hidrogenar. En concreto, para reacciones en fase líquida, se acepta que los sitios ácidos tipo Lewis, como los metales de transición [42], catalizan la deshidratación de la glicerina para formar acetol, que es posteriormente hidrogenado a 1,2-PDO en la fase metálica del catalizador.

Puede observarse entonces, que el catalizador que presenta mayor concentración de sitios ácidos (Tabla 4.11), Ni10/CeO₂(500)_700, es el que muestra mayor selectividad a 1,2-PDO, viéndose favorecida la reacción de deshidratación de glicerina, seguida de la hidrogenación del acetol. A su vez, el hecho de que este catalizador presente un mayor valor de dispersión metálica podría favorecer la reacción de hidrogenación del acetol para la formación de 1,2-PDO, pues como se ha comentado, requiere centros metálicos para que el H₂ formado

rompa el enlace C-O. A su vez, el 1,2-PDO puede formar acetona, aunque lo hace con valores de selectividad muy bajos y las diferencias entre catalizadores son poco significativas.

Tabla 4.19. Efecto de la temperatura de calcinación del CeO_2 en los valores de selectividad (valor medio % \pm SD %)

S_A (%)	Ni10/CeO ₂ (500)_700	Ni10/CeO ₂ (700)_700
1,2-PDO	32,89 \pm 0,99	23,10 \pm 2,42
Acetol	44,20 \pm 1,96	58,83 \pm 2,71
Acetona	0,54 \pm 0,01	0,82 \pm 0,01
Etilenglicol	6,29 \pm 0,38	4,49 \pm 0,45
EtOH	12,35 \pm 0,70	11,60 \pm 0,45
Ácido acético	3,05 \pm 0,10	-
MeOH	0,68 \pm 0,01	1,16 \pm 0,27

Por otra parte, la formación de etilenglicol se produce por la deshidrogenación de la glicerina, para formar el intermedio de reacción (2,3-dihidroxiopropanal, poco estable y no detectado en los análisis), seguido de la ruptura del enlace C-C (descarbonilación). Estas reacciones se ven muy influenciadas por la función metálica del catalizador, siendo el Ni un metal que favorece especialmente la ruptura de enlaces C-C. Además, también se ha observado que la ruptura del enlace C-C puede producirse *vía* craqueo ácido, proceso altamente influenciado por la acidez del catalizador [43].

Ambos catalizadores presentan una carga metálica muy similar, pero diferente superficie metálica, por lo que el contenido de Ni no debería ser un factor determinante en las diferencias de actividad. Dado que el catalizador más ácido (Ni10/CeO₂(500)_700) es el que presenta mayor valor de selectividad a etilenglicol, se podría considerar que la descarbonilación se está llevando a cabo mediante un mecanismo de craqueo ácido.

A su vez, el etilenglicol puede deshidratarse y formar ácido acético, como ocurre para el caso del catalizador más ácido, Ni10/CeO₂(500)_700. En cambio, no se detectó este compuesto en los experimentos del otro catalizador. Así mismo, el etilenglicol también puede formar metanol por deshidrogenación/descarbonilación y, si bien se produce en poca cantidad, su producción es ligeramente mayor para el catalizador Ni10/CeO₂(700)_700.

❖ Evolución temporal de variables globales y selectividades

La Figura 4.14 muestra la evolución de las variables χ_{gli} , CC_{liq} y CC_{gas} a lo largo de las tres horas de experimento. Puede observarse para ambos catalizadores que la χ_{gli} y la CC_{liq} disminuyen con el transcurso del experimento, mientras que la CC_{gas} parece aumentar ligeramente. No obstante, tal y como puede observarse en las barras de error representadas en la gráfica, se trata de valores demasiado pequeños con un error muy elevado, como para poder determinar una tendencia precisa.

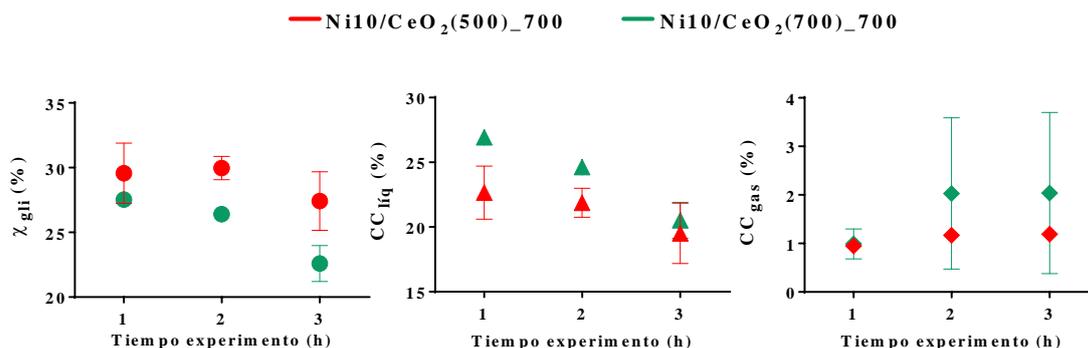


Figura 4.14. Evolución temporal de variables globales para diferentes temperaturas de calcinación de CeO₂

La Figura 4.15 muestra con más detalle la evolución temporal de la variación absoluta de la conversión de carbono a líquido para estos dos catalizadores. Puede apreciarse que en ambos casos, ésta disminuye con el tiempo de experimento en un factor de dos, siendo el catalizador Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ el que presenta mayor variación.

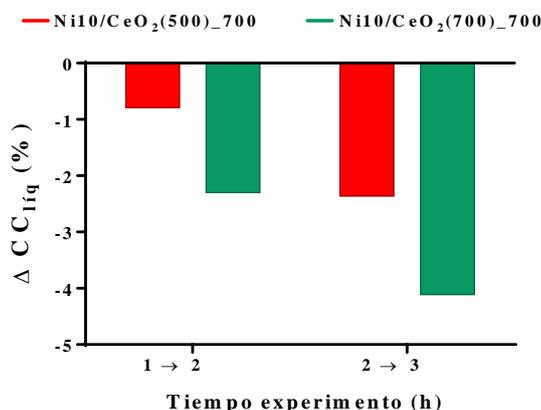


Figura 4.15. Evolución temporal de la variación de CC_{liq} para los catalizadores Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y Ni10/CeO₂(700)₇₀₀

Así mismo, la Figura 4.16 muestra cómo evolucionan las selectividades de los productos de reacción mayoritarios. La selectividad a 1,2-PDO parece mantenerse estable con el paso del tiempo para el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, mientras que para el Ni10/CeO₂(700)₇₀₀, la selectividad se ve ligeramente aumentada. Estos resultados son inversamente complementarios para el acetol.

La formación de etilenglicol empleando ambos catalizadores parece aumentar hasta la segunda hora, para mantenerse después invariable para el resto de experimento. Finalmente, la selectividad a etanol empleando el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ aumenta ligeramente con el tiempo, mientras que para el Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ disminuye de la primera a la segunda hora, para posteriormente mantenerse prácticamente estable. Aunque en general, las variaciones son pequeñas.

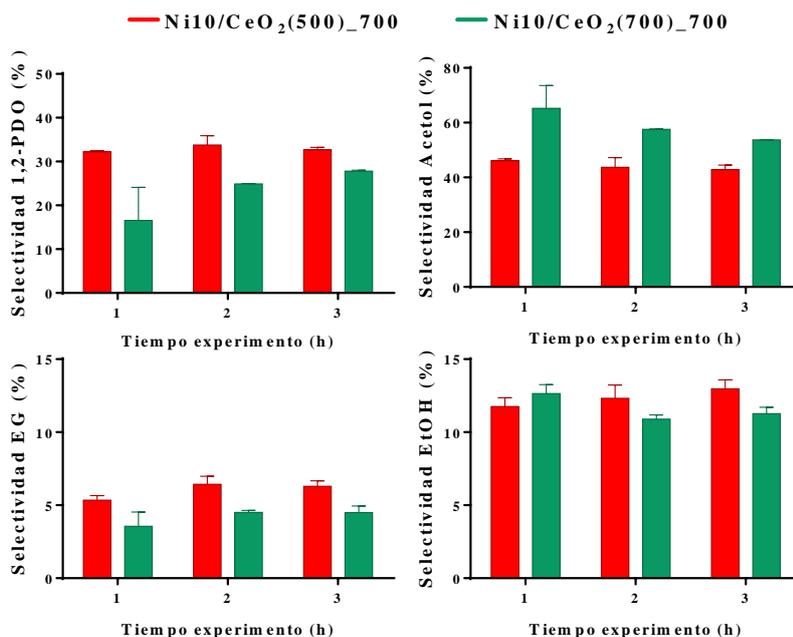


Figura 4.16. Evolución temporal de selectividades para diferentes temperaturas de calcinación de CeO₂

4.3.2.2. Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

❖ Resultados globales: χ_{gli} , CC_{líq} y CC_{gas}

La Tabla 4.20 recoge los valores de χ_{gli} , CC_{líq} y CC_{gas} para los catalizadores cuyo precursor fue calcinado a 600, 700 y 800 °C. Los valores de χ_{gli} han variado entre 17,13 y 28,98 %, y la CC_{líq} ha variado entre 12,61 y 21,35 %, obteniéndose un máximo en ambas variables para el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀. Así mismo, la CC_{gas} varió levemente entre 0,78 y 1,40 %, presentando nuevamente diferencias no significativas entre catalizadores.

De nuevo, estos resultados de actividad están en línea con los tamaños de cristalita de Ni, tanto los obtenidos mediante XRD (Tabla 4.6), como mediante quimisorción de H₂ (Tabla 4.15). Pese a los diferentes valores obtenidos mediante estas técnicas, la tendencia de los resultados era la misma que la correspondiente a los resultados de actividad, siendo el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ aquel que mostraba menor tamaño de cristalita de Ni, seguido de Ni10/CeO₂(500)₆₀₀ y Ni10/CeO₂(500)₈₀₀.

Tabla 4.20. Efecto de la temperatura de calcinación de los precursores en los resultados globales (valor medio % ± SD %)

	χ_{gli} (%)	CC _{líq} (%)	CC _{gas} (%)
Ni10/CeO ₂ (500) ₆₀₀	19,06 ± 1,33	15,65 ± 0,77	1,40 ± 0,23
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	28,98 ± 0,28	21,35 ± 0,47	1,13 ± 0,03
Ni10/CeO ₂ (500) ₈₀₀	17,13 ± 0,04	12,61 ± 0,51	0,78 ± 0,47

Además, los resultados de acidez (*Tabla 4.12*) muestran que el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, pese a mostrar menor acidez total que el catalizador calcinado Ni10/CeO₂(500)₆₀₀, presenta un porcentaje de sitios ácidos de fortaleza media superior al de los otros dos catalizadores. Estos resultados también podrían influir de manera determinante para la justificación de la actividad global de estos catalizadores.

❖ Selectividad global a productos líquidos

Observando los resultados de la *Tabla 4.21*, se aprecia que los tres catalizadores siguen también mayoritariamente la ruta del 1,2-PDO, si bien el catalizador calcinado a 800 °C lo hace en mayor medida.

La selectividad a 1,2-PDO disminuye desde 39,71 hasta 31,41% conforme se aumenta la temperatura de calcinación del precursor y, en consecuencia, la selectividad a acetol se ve aumentada. Este resultado está en línea con los análisis de acidez ya que, tal como se ha explicado anteriormente, una mayor concentración de sitios ácidos favorece la reacción de deshidratación de glicerina y la posterior hidrogenación del acetol para formar 1,2-PDO. Sin embargo, estos resultados descartarían la influencia de la dispersión metálica en la formación del 1,2-PDO, pues el catalizador calcinado a 600 °C muestra una menor dispersión metálica que el calcinado a 700 °C. De esta manera, podría corroborar que la acidez del catalizador es la principal responsable en esta ruta catalítica y que, además, se cumple que la formación de gases sigue la misma tendencia que la selectividad a 1,2-PDO.

Tabla 4.21. Efecto de la temperatura de calcinación de los precursores catalíticos en los valores de selectividad (valor medio % ± SD %)

S _A (%)	Ni10/CeO ₂ (500) ₆₀₀	Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	Ni10/CeO ₂ (500) ₈₀₀
1,2-PDO	39,71 ± 0,28	32,89 ± 0,99	31,41 ± 0,88
Acetol	38,61 ± 0,44	44,20 ± 1,96	50,77 ± 0,82
Acetona	0,54 ± 0,05	0,54 ± 0,01	0,48 ± 0,01
Etilenglicol	7,61 ± 0,01	6,29 ± 0,38	5,99 ± 0,07
EtOH	11,77 ± 0,32	12,35 ± 0,70	9,32 ± 0,04
Ácido acético	0,90 ± 0,01	3,05 ± 0,10	1,24 ± 0,15
MeOH	0,86 ± 0,09	0,68 ± 0,01	0,80 ± 0,19

La selectividad a etilenglicol también disminuye con el aumento de temperatura de calcinación desde 7,61 a 5,99 %. Nuevamente, la dispersión metálica no parece presentar una influencia determinante en la formación de etilenglicol, pese a que los centros metálicos sean responsables de la ruptura del enlace C-C. Considerando este hecho y que todos los catalizadores tienen el mismo contenido de Ni, esta disminución de la selectividad podría deberse a que la ruptura del enlace C-C está marcada por la reacción de craqueo ácido y se ve fomentada por catalizadores con mayor densidad de sitios ácidos.

Para la selectividad a etanol, no existen diferencias significativas entre los catalizadores calcinados a 600 y 700 °C, mientras que su valor disminuye para el catalizador calcinado a 800 °C. Si se contrastan estos valores con los correspondientes del análisis de XRD (*Tabla 4.6*), tal y como ocurría con la actividad global de los catalizadores, se observa que sigue la misma tendencia que el tamaño de cristalita del Ni. Esto podría indicar que el tamaño de cristalita de la fase activa podría influir en la reacción de hidrogenación/deshidratación del

etilenglicol para formar etanol, especialmente en la reacción de hidrogenación, donde la función metálica es clave. De la misma manera, sigue la misma tendencia también que los valores de dispersión metálica y, por tanto, de diámetro de partícula activa (*Tabla 4.15*), por lo que se podría plantear que la formación de etanol esté notablemente influenciada por la fase metálica.

Así mismo, es este catalizador, Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, el que mayor selectividad a ácido acético presenta, que puede formarse a partir tanto del etanol como del etilenglicol, por lo que es difícil encontrar tendencias mecanísticas claras. Mientras, el metanol presenta valores de selectividad muy bajos y no presenta diferencias sustanciales entre catalizadores.

❖ Evolución temporal de variables globales y selectividades

La evolución temporal de las variables globales puede observarse en la *Figura 4.17*. El catalizador Ni10/CeO₂(500)₆₀₀ muestra un aumento en el valor de χ_{gli} desde el inicio de la reacción hasta la segunda hora, seguido de un ligero descenso de actividad. A su vez, los valores de CC_{líq} disminuyen casi linealmente con el tiempo, mientras que la CC_{gas} aumenta sutilmente hasta la segunda hora, para volver a caer ligeramente.

Para el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, los valores de χ_{gli} se mantienen casi estables durante las dos primeras horas de experimento, para caer ligeramente en la tercera. Mientras la CC_{líq} disminuye levemente con el tiempo, los valores de CC_{gas} aumentan también discretamente.

Finalmente, el catalizador Ni10/CeO₂(500)₈₀₀ presenta un pequeño máximo de actividad en la segunda hora de experimento, seguido de un casi inapreciable descenso. Los valores de CC_{líq}, igual que para los otros catalizadores, disminuyen con el tiempo, especialmente entre la primera y la segunda hora. Opuestamente, la CC_{gas} aumenta con el tiempo de experimento aunque presentando valores de error muy elevados.

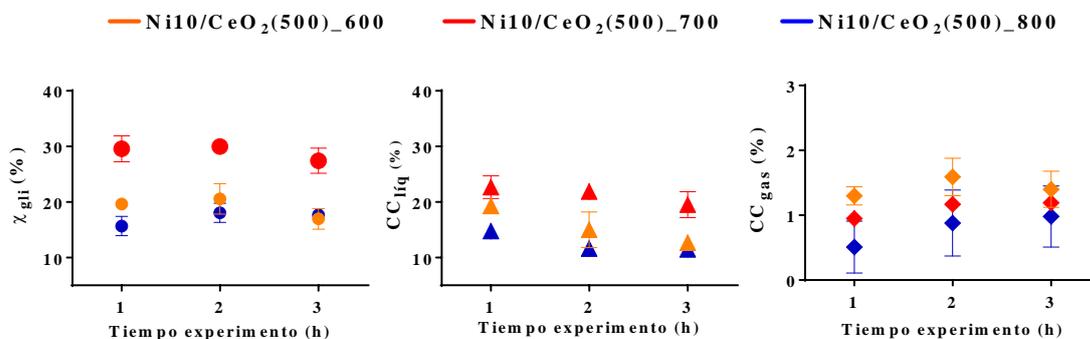


Figura 4.17. Evolución temporal de variables globales para diferentes temperaturas de calcinación del precursor

En la *Figura 4.18* se muestra la evolución temporal de la variación absoluta de la conversión de carbono a líquido para estos tres catalizadores. Nuevamente, se muestra que en los tres casos disminuye la CC_{líq}. En el caso de los catalizadores calcinados a 600 y 800 °C, esta variación se va atenuando con el transcurso de la reacción, mientras que para el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ presenta la tendencia opuesta.

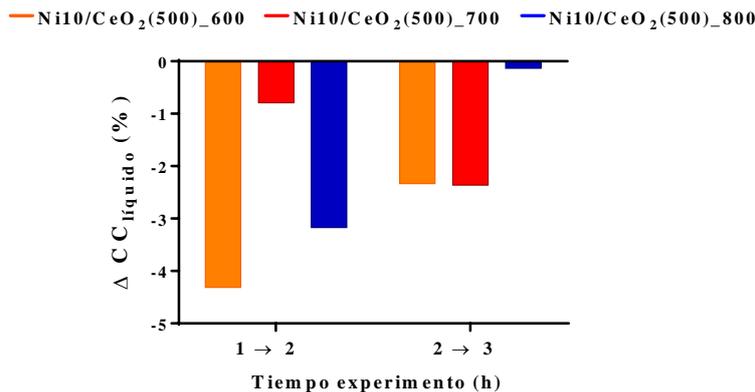


Figura 4.18. Evolución temporal de la variación de CC_{liq} para los catalizadores $Ni_{10}/CeO_2(500)_{600}$, $Ni_{10}/CeO_2(500)_{700}$ y $Ni_{10}/CeO_2(500)_{800}$

Así mismo, la evolución temporal de las selectividades a los diferentes productos se muestra en la Figura 4.19. Puede verse que para todos los catalizadores, las tendencias son muy similares.

En primer lugar, se observa que la selectividad a 1,2-PDO aumenta, especialmente entre la primera y la segunda hora de experimento, para alcanzar un valor constante. En consecuencia, el acetol sigue de manera opuesta la misma tendencia. Mientras tanto, el etilenglicol aumenta también su selectividad con el transcurso de la reacción, mostrando un mayor aumento para el catalizador $Ni_{10}/CeO_2(500)_{600}$. La selectividad a etanol para los catalizadores calcinados a 600 y 700 °C muestra un aumento con el tiempo, en cambio, para el catalizador $Ni_{10}/CeO_2(500)_{800}$ se mantiene prácticamente constante durante las 3 horas de experimento.

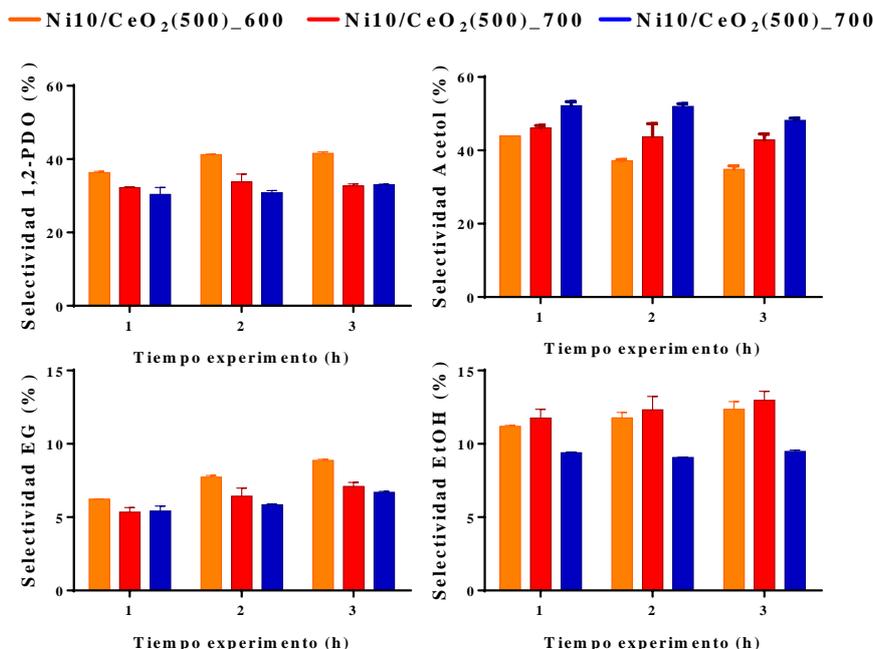


Figura 4.19. Evolución temporal de las selectividades para diferentes temperaturas de calcinación del precursor

4.3.2.3. Efecto de la carga metálica de Ni

❖ Resultados globales: χ_{gli} , CC_{liq} y CC_{gas}

Los resultados de los parámetros globales se muestran en la *Tabla 4.22*. No se observa una tendencia clara asociada a la carga metálica. De forma general, se mantienen nuevamente bajos niveles de CC_{gas} , mientras que la evolución de la CC_{liq} pasa por un mínimo que estaría en línea con las tendencias observadas para la dispersión metálica y el tamaño de cristalita catalizadores (*Tabla 4.16*).

Tabla 4.22. Efecto del contenido en Ni (%) en los resultados globales (valor medio % \pm SD %)

	χ_{gli} (%)	CC_{liq} (%)	CC_{gas} (%)
Ni10/CeO₂(500)_700	28,98 \pm 0,28	21,35 \pm 0,47	1,13 \pm 0,03
Ni15/CeO₂(500)_700	14,60 \pm 0,64	11,40 \pm 0,23	1,58 \pm 0,27
Ni20/CeO₂(500)_700	23,47 \pm 1,32	18,22 \pm 0,34	1,87 \pm 0,08

Así mismo, estos resultados también estarían en línea con los resultados de acidez (*Tabla 4.13*). Pese a las diferencias existentes en la acidez total de los catalizadores, éstas no son de tal magnitud como para justificar variaciones de actividad tan grandes, como por ejemplo un descenso de χ_{gli} del 28,98 a 14,60 %, aunque sí es destacable la diferencia en las distribuciones de las fortalezas de los sitios ácidos. El catalizador Ni15/CeO₂(500)_700 presenta una concentración de sitios ácidos fuertes inferior a la de los otros dos catalizadores. Esto podría indicar que este tipo de sitios ácidos influyen notablemente en la actividad del proceso y por ello, la actividad global de este catalizador disminuye de esa manera tan destacable.

❖ Selectividad global a productos líquidos

De acuerdo con los datos mostrados en la *Tabla 4.23*, todos los catalizadores han seguido mayoritariamente la ruta de reacción del 1,2-PDO. Sin embargo, la selectividad a 1,2-PDO se ve claramente influenciada por el contenido en Ni. Un mayor contenido metálico aumentaría la cantidad de H₂ formado entre los productos, favoreciendo las reacciones en las que éste se ve involucrado, como la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO. De esta manera, puede observarse un aumento destacable de la selectividad a 1,2-PDO al aumentar el contenido de Ni del 10 al 15 %. Para cargas metálicas superiores, del 20 %, este efecto no es tan remarcable.

De nuevo, la formación de acetona por deshidratación del 1,2-PDO es poco relevante y no existen diferencias significativas entre catalizadores.

Tabla 4.23. Efecto del contenido en Ni (%) en los valores de selectividad (valor medio % \pm SD %)

S _A (%)	Ni10/CeO ₂ (500)_700	Ni15/CeO ₂ (500)_700	Ni20/CeO ₂ (500)_700
1,2-PDO	32,89 \pm 0,99	39,65 \pm 0,80	40,74 \pm 1,29
Acetol	44,20 \pm 1,96	37,08 \pm 0,90	33,08 \pm 0,15
Acetona	0,54 \pm 0,01	0,49 \pm 0,03	0,47 \pm 0,03
Etilenglicol	6,29 \pm 0,38	8,11 \pm 0,21	8,38 \pm 0,22
EtOH	12,35 \pm 0,70	12,39 \pm 0,05	13,75 \pm 0,67
Ácido acético	3,05 \pm 0,10	1,49 \pm 0,03	2,81 \pm 0,28
MeOH	0,68 \pm 0,01	0,79 \pm 0,17	0,77 \pm 0,05

De la misma manera, se observa que la selectividad a etilenglicol se ve favorecida por la cantidad de Ni. El intermedio de reacción del etilenglicol es el 2,3-dihidroxiopropanal, compuesto que se obtiene por la deshidrogenación del glicerol. Posteriormente, por descarbonilación, forma etilenglicol. Dado que la reacción de deshidrogenación está menos favorecida que la reacción de craqueo, pues la energía de enlace C-C (aproximadamente 246 kJ/mol) es inferior a la del enlace C-H (en torno a 363 kJ/mol) [44], al aumentar el contenido de Ni se favorecería en mayor medida la reacción de ruptura de enlace C-C, aumentando así la selectividad de etilenglicol.

La selectividad a metanol vuelve a presentar valores bajos y similares para los tres catalizadores. No obstante, la selectividad a etanol sí parece verse influenciada por la carga de Ni y aumenta con un mayor contenido de éste. La presencia de ácido acético en la mezcla, indicaría que es muy probable que el etanol se haya formado a partir de la hidrogenación/deshidratación del etilenglicol. Si bien las diferencias son muy discretas, un mayor contenido en Ni favorecería la reacción de hidrogenación del etilenglicol, fomentando la producción de etanol.

La selectividad a ácido acético que se obtiene es baja y estaría en línea con los resultados de acidez y quimisorción (Tabla 4.13 y Tabla 4.16, respectivamente).

❖ Evolución temporal de variables globales y selectividades

La Figura 4.20 muestra la evolución temporal de las variables globales. Para el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ la χ_{gli} se mantiene estable las dos primeras horas de experimento, para posteriormente disminuir ligeramente. La CC_{liq} en cambio, tiene tendencia decreciente desde el inicio del experimento; opuesta a la tendencia de la CC_{gas} .

El catalizador Ni15/CeO₂(500)₇₀₀ presenta un mínimo de χ_{gli} para la segunda hora de reacción, recuperando ligeramente la actividad hasta el final del experimento. La CC_{liq} presenta una tendencia similar, aunque de manera aún más discreta; mientras, la CC_{gas} presenta nuevamente la tendencia opuesta, con un máximo en la segunda hora de reacción y un ligero descenso posterior.

En cambio, el catalizador Ni20/CeO₂(500)₇₀₀ presenta un máximo destacable de χ_{gli} en la segunda hora de reacción, seguido de un pequeño descenso de conversión. La CC_{liq} también sigue esta tendencia de una manera más suave, así como la CC_{gas} .

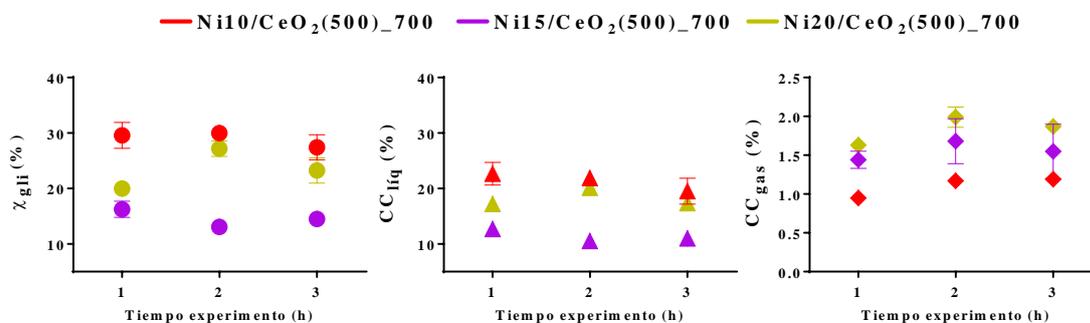


Figura 4.20. Evolución temporal de variables globales para diferentes contenidos de Ni (%)

La *Figura 4.21* presenta la variación absoluta de la CC_{liq} para las tres horas de experimento. De la primera a la segunda hora de experimento, los catalizadores del 10 y 15 % Ni muestran un descenso en la formación de productos líquidos, mientras que el catalizador Ni20/CeO₂(500)_700 presenta un aumento en torno al 3 %. De la segunda a la tercera hora de experimento, el catalizador del 10 % Ni sigue disminuyendo su CC_{liq} , mientras que el catalizador Ni15/CeO₂(500)_700 aumenta ligeramente su conversión. En cambio, el catalizador del 20 % Ni sufre un descenso equivalente a su aumento previo.

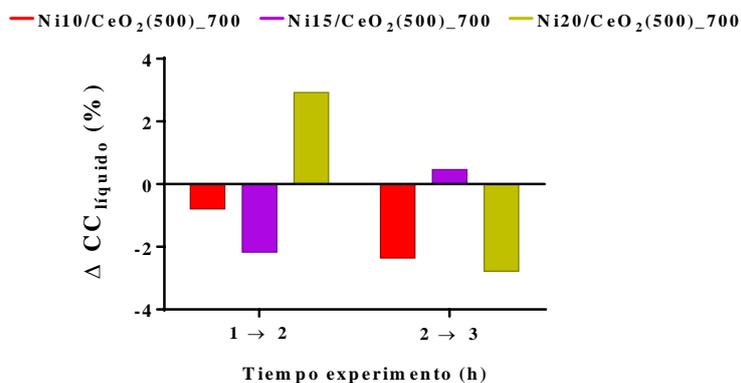


Figura 4.21. Evolución temporal de la variación de CC_{liq} para los catalizadores Ni10/CeO₂(500)_700, Ni15/CeO₂(500)_700 y Ni20/CeO₂(500)_700

En la *Figura 4.22* se muestra la evolución temporal de la selectividad a productos líquidos. En primer lugar, la selectividad a 1,2-PDO en los tres catalizadores parece sufrir un aumento de la primera a la segunda hora de experimento, para mantenerse posteriormente constante hasta el fin de éste. De idéntica manera, pero con la tendencia opuesta, la selectividad a acetol alcanzaría un valor prácticamente constante tras la segunda hora de experimento.

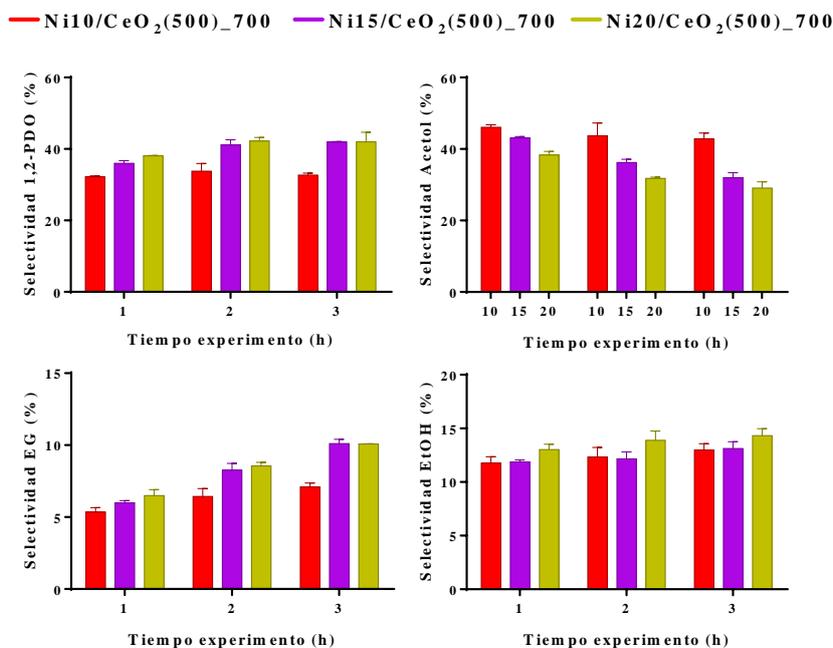


Figura 4.22. Evolución temporal de las selectividades para diferentes contenidos de Ni (%)

Por otra parte, tanto el etilenglicol como el etanol aumentan muy discretamente sus respectivas selectividades con el tiempo de experimento para los tres catalizadores. No obstante, los catalizadores Ni15/CeO₂(500)₇₀₀ y Ni20/CeO₂(500)₇₀₀ presentan un aumento de selectividad a etilenglicol ligeramente más notable con el transcurso del tiempo de experimento.

4.3.3. Caracterización de los catalizadores tras los experimentos

Se han realizado diferentes análisis de caracterización, tanto a los catalizadores empleados, como a los líquidos condensados, para determinar su estabilidad en este proceso. A continuación, se detallarán dichos resultados y se relacionarán con los obtenidos en los apartados anteriores.

4.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas se muestran entre las *Figuras 4.23-Figura 4.25*. Los resultados de los análisis de XRD a los catalizadores usados se van a presentar nuevamente en tres bloques, acorde a los parámetros de síntesis de los catalizadores.

Para todas las muestras se observa que la estructura del material ha sido modificada debido a la aparición de nuevas estructuras cristalinas asociadas a carbonatos de cerio (JCPDS 44-0617 y 32-0189), aunque estas especies coexisten en la estructura del soporte con el CeO₂, previamente detectado en este análisis (JCPDS 01-075-0390). También se detectaron fases de Ni a 44 y 52 ° (JCDS 4-0850), sin aparecer en ningún caso fases asociadas a NiO, lo que indicaría que todo el níquel permanece en su forma metálica en la estructura del catalizador tras los experimentos.

De acuerdo con la literatura, los iones de cerio pueden existir en la forma $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ en medio acuoso [45, 46]. Posteriormente, estos iones pueden transformarse en $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{2+}$ para reaccionar con los carbonatos presentes en el medio de reacción por la formación de CO₂, como se ha comentado con anterioridad. Como resultado, se forman diferentes especies de carbonatos de cerio, como los detectados en los análisis de XRD: CeCO₃(OH) y/o Ce(CO₃)₂O·H₂O.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂

De acuerdo a la *Figura 4.23*, puede apreciarse que la estructura del catalizador cuyo soporte fue calcinado a menor temperatura, Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, muestra una menor estabilidad estructural tras el proceso, presentando picos asociados a los carbonatos de mayor intensidad.

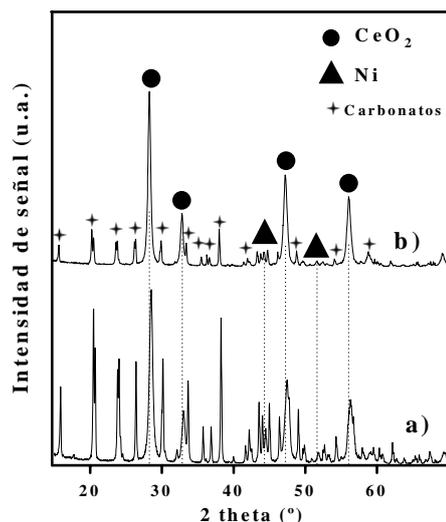


Figura 4.23. Difractogramas de muestras tras la reacción: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y b) Ni10/CeO₂(700)₇₀₀

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

En la Figura 4.24 se muestran los difractogramas para las muestras usadas cuyos precursores catalíticos fueron calcinados a 600, 700 y 800 °C. Puede apreciarse que un aumento en la temperatura de calcinación supone cambio en la estabilidad estructural del catalizador. El catalizador calcinado a 800 °C muestra una mayor estabilidad estructural que los calcinados a 600 y 700 °C pues la formación de carbonatos de Ce es mucho menor, probablemente consecuencia de presentar un material más sinterizado.

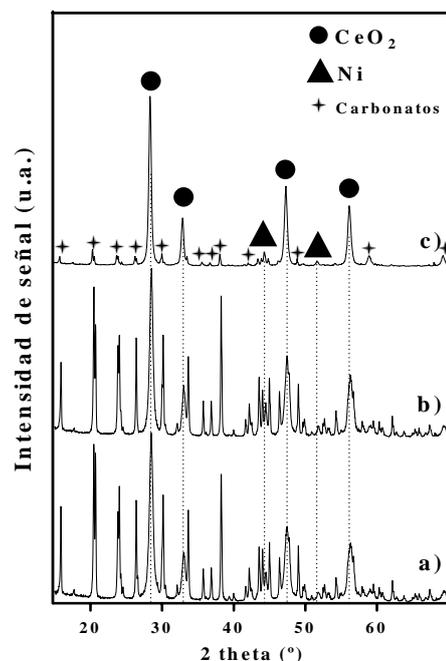


Figura 4.24. Difractogramas de muestras tras la reacción: a) Ni10/CeO₂(500)₆₀₀, b) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y c) Ni10/CeO₂(500)₈₀₀

❖ Efecto de la carga metálica de Ni

El aumento de la carga metálica en los catalizadores no parece tener una influencia notable en la estabilidad de los catalizadores, puesto que todos presentan una alteración en la estructura catalítica muy similar (*Figura 4.25*).

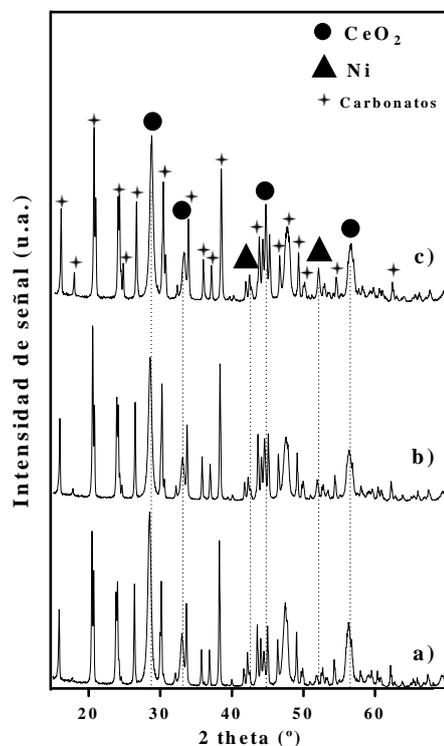


Figura 4.25. Difractogramas de muestras tras la reacción: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀ y c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

La presencia de carbonatos de cerio en el catalizador tras la reacción permite establecer algunos resultados. Por una parte, existe una relación entre los catalizadores Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ y Ni10/CeO₂(500)₈₀₀, que son los que muestran una menor formación de carbonatos con la menor superficie específica (*Tabla 4.4*) y mayor tamaño de cristalita de Ce (*Tabla 4.5* y *4.6*) en los catalizadores reducidos sin usar. Por otra parte, no existe relación entre la formación de carbonatos y la actividad catalítica observada. Así, el catalizador Ni10/CeO₂(500)₈₀₀ muestra la menor formación de carbonatos y, sin embargo, presenta los menores valores de actividad (χ_{gli} y CC_{liq}). Mientras, el catalizador Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ muestra los valores de actividad más elevados, en concreto, el mayor valor de CC_{liq} entre todos los catalizadores preparados.

4.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para corroborar la formación de las nuevas especies de carbonatos de cerio en la superficie del catalizador, se han realizado análisis de microscopía electrónica de barrido a los catalizadores usados. En la *Figura 4.26* pueden observarse las imágenes del SEM a escala 2 μm y 3000 aumentos.

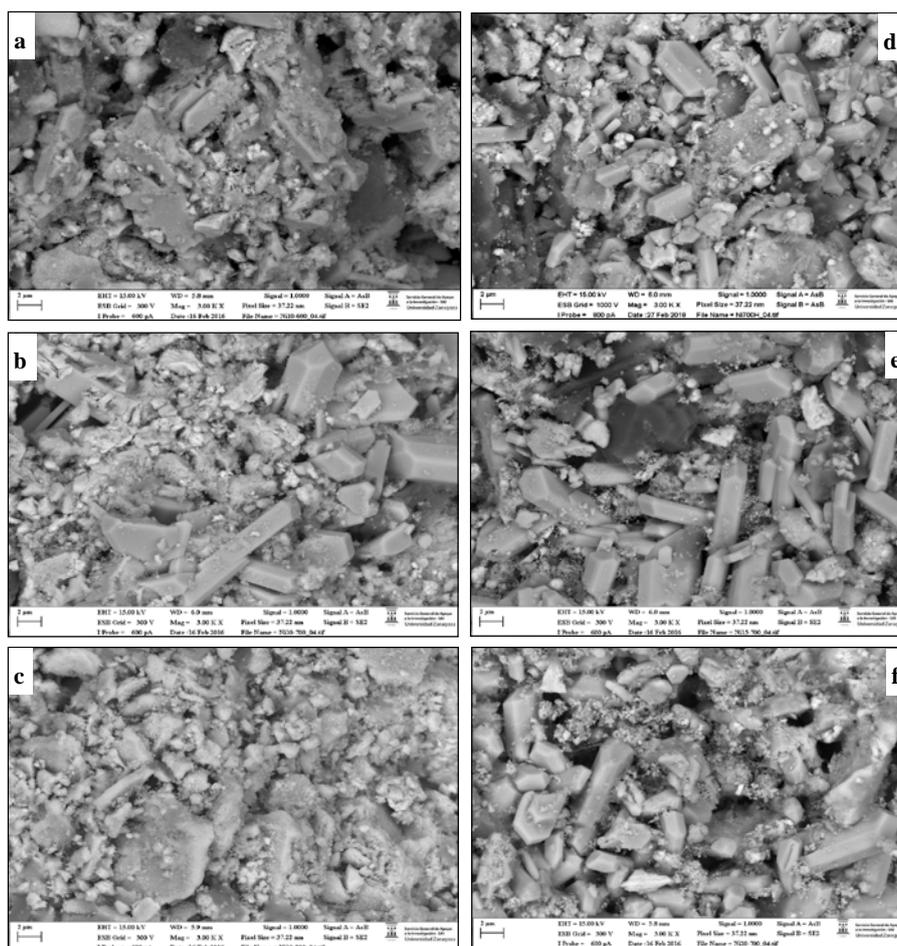


Figura 4.26. Imágenes del SEM para los catalizadores usados (escala de 2 μm y 3000 aumentos): a) $Ni_{10}/CeO_2(500)_{600}$, b) $Ni_{10}/CeO_2(500)_{700}$, c) $Ni_{10}/CeO_2(500)_{800}$, d) $Ni_{10}/CeO_2(700)_{700}$, e) $Ni_{15}/CeO_2(500)_{700}$ y f) $Ni_{20}/CeO_2(500)_{700}$

Se puede observar que la estructura del catalizador tras los experimentos es más heterogénea que la de los frescos. Se aprecian por una parte claramente las estructuras asociadas a los carbonatos de cerio, que se presentan como grandes cristales con forma similar a la de un *nanorod*, de entre 2 y 6 μm de longitud. Por otra, existen otras estructuras menos cristalinas en forma más laminar e incluso totalmente amorfas. Estos dos últimos corresponderían al CeO_2 , que se muestra en dos morfologías diferentes. Para diferenciar estas estructuras, se realizó también análisis químico *in-situ* mediante la técnica EDX (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*).

En este caso, diferenciar las partículas de Ni no ha sido tan sencillo dada la nueva morfología de las partículas. Sin embargo, se puede apreciar el claro cambio estructural del material por la aparición de los carbonatos.

El catalizador $Ni_{10}/CeO_2(500)_{800}$ no muestra una formación clara de carbonatos, lo que está de acuerdo con el análisis de XRD realizado (*Figura 4.24*).

4.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Dada la heterogeneidad de los catalizadores tras su uso en el proceso, se decidió realizar de manera complementaria microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener datos con mayor precisión del diámetro de partícula del Ni. Se ha realizado también análisis EDX (mucho más preciso que el disponible en la técnica de SEM) de las diferentes especies presentes en el análisis, lo que ha permitido identificar el Ni y/o el Ce.

En todos los casos, se ha observado un aumento considerable del tamaño de cristalita de Ni, superior al obtenido matemáticamente mediante el análisis de XRD. En el caso del CeO₂, se ha podido apreciar que está presente en diversas morfologías que cubren un amplio abanico de diámetros de partícula, hecho que difiere también de lo observado en los análisis de XRD. Por otro lado, en el caso del Ni, se ha producido una aglomeración de las partículas y/o sinterización parcial de éstas.

Cabe mencionar que en ninguna muestra se detectaron los carbonatos que sí aparecieron en el SEM. Esto puede deberse a dos motivos fundamentales: en primer lugar, la preparación de las muestras para este análisis (que consiste en la dispersión de las partículas en una disolución de etanol tras aplicación de ultrasonidos) puede haber destruido la estructura de estos carbonatos; en segundo lugar, estas estructuras son de un tamaño muy superior al rango en el que se trabaja con el TEM, por lo que es posible que no se aprecien de forma tan clara como con el SEM.

Para llevar a cabo el estudio del tamaño de partícula del Ni, se ha realizado un conteo manual de las partículas de Ni presentes en las fotografías tomadas, ajustando las partículas a un modelo esférico. Al tratarse de partículas grandes, sólo fue posible contar en las imágenes entre 35-66 partículas, un valor pequeño para poder obtener mediante esta técnica resultados verdaderamente representativos de la distribución del tamaño de partícula. No obstante, se han realizado igualmente los diferentes histogramas en función del diámetro de partícula, con el objeto de comparar estos resultados con los obtenidos mediante el XRD de los catalizadores usados. Los resultados se van a presentar en función de los parámetros de síntesis de los catalizadores.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂

Aumentar la temperatura de calcinación del soporte supone una modificación en la distribución del tamaño de partículas del Ni destacable. Para el catalizador Ni₁₀/CeO₂(500)₇₀₀ casi el 60 % de las partículas muestran un diámetro inferior a 50 nm, alcanzando valores de hasta 250 nm. Sin embargo, el catalizador Ni₁₀/CeO₂(700)₇₀₀ muestra una mayor dispersión de tamaños, encontrándose más de la mitad de sus partículas entre 100 y 250 nm, tal y como se aprecia en la *Figura 4.27*.

Si observamos los valores del diámetro de partícula promedio, \bar{d}_p , vemos que el catalizador Ni₁₀/CeO₂(500)₇₀₀ presenta un tamaño inferior al catalizador Ni₁₀/CeO₂(700)₇₀₀, 59 frente a 176 nm. Aumentando, además, de manera más notable el tamaño de cristalita de Ni durante el proceso con respecto al catalizador reducido (*Tabla 4.5*).

La comparación del tamaño de cristalita de Ni de los catalizadores frescos reducidos por XRD y el tamaño de cristalita de los catalizadores usados mediante TEM, indica un notable incremento el tamaño del catalizador con el soporte calcinado a 700 °C, lo que indica la poca

estabilidad de la fase metálica. Este resultado también se corroboraría observando los tamaños de cristalita obtenidos por quimisorción.

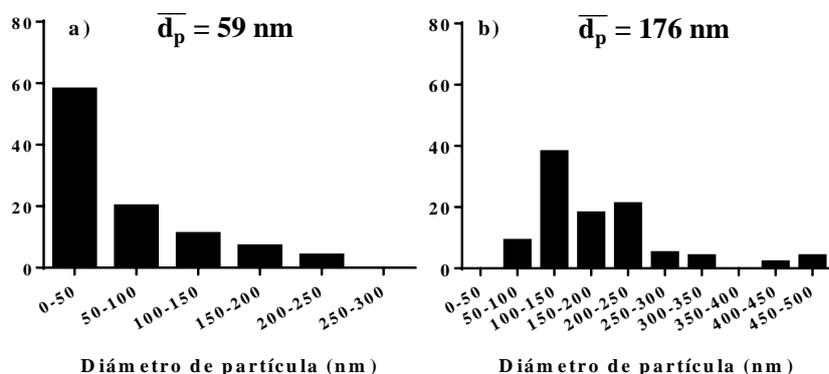


Figura 4.27. Influencia de la temperatura de calcinación del soporte en la distribución del diámetro de partícula de Ni: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y b) Ni10/CeO₂(700)₇₀₀

La Figura 4.28. a) muestra un claro ejemplo de que el CeO₂ se ha encontrado presente formando diferentes estructuras, tal y como se propuso mediante la técnica de SEM de los catalizadores frescos (4.3.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)).

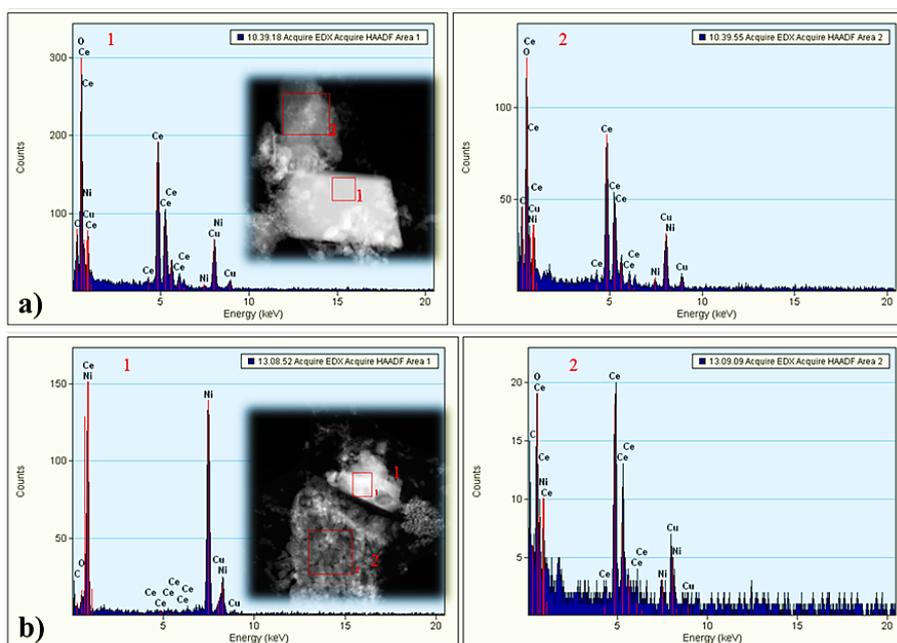


Figura 4.28. Espectros de EDX (escala 200 nm) de: a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y b) Ni10/CeO₂(700)₇₀₀

En esta figura se muestran dos espectros, el primero se obtuvo a partir de la partícula seleccionada #1 y corresponde a una estructura cristalina claramente diferenciada. El primer espectro muestra un alto contenido en Ce y O, así como un pequeño pico de Ni, formando un gran cristal. El segundo espectro, mostrado en esta Figura 4.28.a), se seleccionó una aglomeración de partículas amorfas y se determinó mediante el EDX que su análisis elemental también correspondía mayoritariamente a Ce y O. Los pequeños picos de Cu están asociados al

soporte de la muestra, que dependían de la región de análisis por la que se moviera el haz de electrones.

La Figura 4.28. b) mostró nuevamente estas dos morfologías del CeO₂, por lo que independiente de la temperatura de calcinación del soporte, existen estructuras cristalinas y amorfas del CeO₂.

❖ Efecto de la temperatura de calcinación del precursor catalítico

En este caso, se observa que los catalizadores calcinados a 600 y 800 °C aumentan en mayor medida su diámetro de partícula, presentando como distribuciones de tamaño mayoritarias valores entre 50-100 nm y 50-150 nm, respectivamente. Mientras, el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700 muestra mayoritariamente partículas menores a 50 nm. Así, los diámetros medios de partícula serían de 129, 59 y 110 nm para los catalizadores calcinados a 600, 700 y 800 °C, respectivamente.

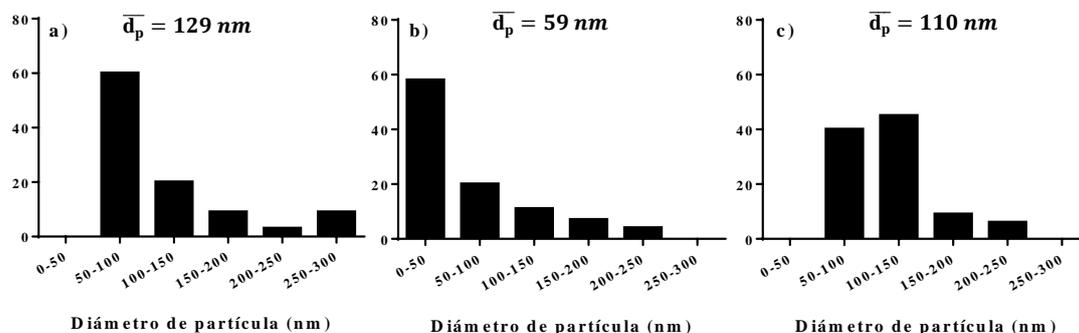


Figura 4.29. Influencia de la temperatura de calcinación del precursor en la distribución del diámetro de partícula de Ni: a) Ni10/CeO₂(500)_600, b) Ni10/CeO₂(500)_700 y c) Ni10/CeO₂(500)_800

Al comparar los diámetros de cristalita de Ni de los análisis de XRD realizado a los catalizadores frescos reducidos con los resultados de TEM de los catalizadores usados, se observa que todos los catalizadores aumentan su valor de diámetro de cristalita, siendo este aumento menor para el catalizador calcinado a 700 °C. El catalizador calcinado a 700 °C es el que presenta un menor D_{Ni} y mayor valor de χ_{gli} .

Finalmente, en la Figura 4.30. a) y c) se pueden apreciar con más claridad las estructuras asociadas a las partículas de Ni y sus aglomerados, siendo el CeO₂ el otro material presente en forma de nebulosa de partículas más pequeñas y amorfas o bien, en forma de grandes cristales, como se había visto previamente por SEM.

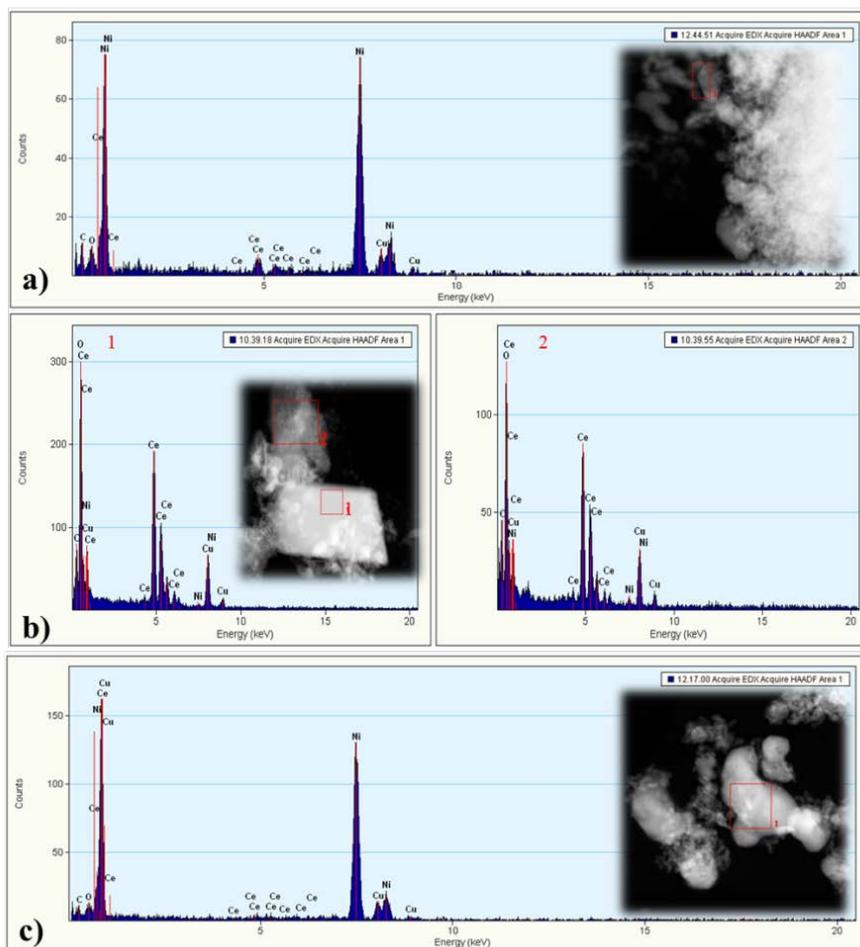


Figura 4.30. Espectros de EDX de a) $\text{Ni}_{10}/\text{CeO}_2(500)_{600}$, b) $\text{Ni}_{10}/\text{CeO}_2(500)_{700}$ y c) $\text{Ni}_{10}/\text{CeO}_2(500)_{800}$

❖ Efecto de la carga metálica de Ni

La adición de Ni a los catalizadores supone un aumento general de la distribución de los tamaños de partícula, llegando a alcanzar hasta 400 nm para el caso del $\text{Ni}_{15}/\text{CeO}_2(500)_{700}$ y 350 nm para el $\text{Ni}_{20}/\text{CeO}_2(500)_{700}$. Estos dos últimos catalizadores son una buena representación de la heterogeneidad de las muestras, presentando valores de tamaño de partícula muy dispares. Se observa que el catalizador con el 15 % Ni presenta un mayor diámetro de partícula medio, alcanzó los 175 nm, seguido del catalizador $\text{Ni}_{20}/\text{CeO}_2(500)_{700}$ y finalmente $\text{Ni}_{10}/\text{CeO}_2(500)_{700}$.

La Figura 4.32 permite apreciar que las partículas de Ni, mostradas en un color más oscuro, se encuentran dispersas en el soporte de CeO_2 independientemente del tipo de morfología, tanto en estructuras cristalinas bien diferenciadas (Figura 4.32.b) como en el material amorfo (Figura 4.32.c). Lamentablemente, esta técnica no permite determinar si las partículas metálicas, además de estar en la superficie, puedan encontrarse integradas en la red del soporte.

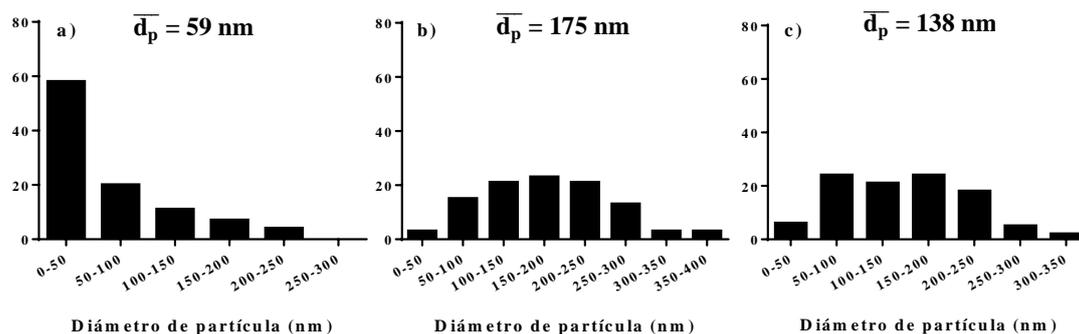


Figura 4.31. Influencia del contenido de Ni en la distribución del diámetro de partícula:
 a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀ y c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

Si se comparan los resultados de tamaño de cristalita de Ni de los catalizadores frescos reducidos (calculado por XRD) y el tamaño de los catalizadores usados (calculado por TEM), se observa nuevamente un aumento del tamaño de cristalita notable. Sin embargo, se aprecia que el catalizador del 10 % en peso de Ni es el que menos inestabilidad estructural presenta de los tres.

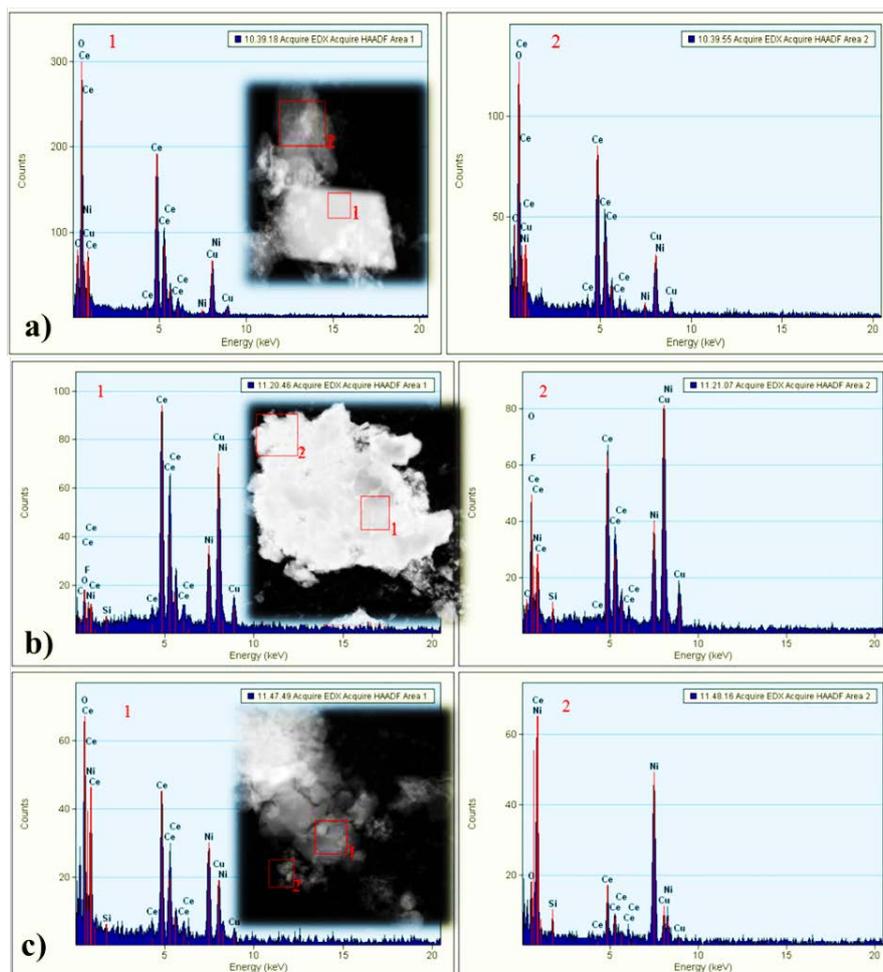


Figura 4.32. Espectros de EDX de a) Ni10/CeO₂(500)₇₀₀, b) Ni15/CeO₂(500)₇₀₀ y c) Ni20/CeO₂(500)₇₀₀

4.3.3.4. Espectrometría de plasma ICP-OES

Con el objeto de determinar si las condiciones experimentales estudiadas podían implicar una pérdida de actividad debida a la lixiviación del metal activo o del soporte, se llevaron a cabo análisis de ICP-OES a los productos líquidos obtenidos.

La *Tabla 4.24* muestra los resultados del metal lixiviado al medio acuoso, expresado como el porcentaje de metal que se ha perdido con respecto al contenido inicial de éste en el catalizador.

Tabla 4.24. Resultados de ICP-OES para determinar la pérdida de metal por lixiviado

	^a Metal lixiviado (% en peso)	
	Ni	Ce
Ni10/CeO ₂ (500)_600	0,39 ± 0,00	0,35 ± 0,01
Ni10/CeO ₂ (500)_700	0,30 ± 0,00	0,08 ± 0,01
Ni10/CeO ₂ (500)_800	0,25 ± 0,00	0,07 ± 0,01
Ni10/CeO ₂ (700)_700	0,35 ± 0,00	0,40 ± 0,00
Ni15/CeO ₂ (500)_700	0,30 ± 0,00	0,12 ± 0,00
Ni20/CeO ₂ (500)_700	0,13 ± 0,00	0,04 ± 0,00

^a Porcentaje de metal que se ha perdido por lixiviación con respecto al metal inicial presente en el catalizador

Puede apreciarse en los resultados que el porcentaje en masa lixiviado es discreto, variando entre 0,13 y 0,39 % para el Ni y entre 0,04 y 0,40 % para el Ce y no se observan tendencias claras. Al aumentar la temperatura de calcinación del soporte de 500 a 700 °C, se aprecia un ligero aumento en la pérdida de Ni en la fase acuosa, así como un muy notable aumento en la concentración de Ce, de 0,08 a 0,40 %. En cambio, un aumento en la temperatura de calcinación del precursor catalítico, desde 600 a 800 °C supone un ligero descenso en el porcentaje de lixiviado de Ni, siendo algo más notable el del Ce, especialmente para un aumento de 600 a 700 °C de temperatura. Finalmente, observando la influencia de la carga metálica de Ni en el catalizador, se aprecia que el catalizador con el 20 % Ni es el que menos Ni y Ce lixivía.

4.3.3.5. Análisis elemental (CHN)

Para cuantificar la cantidad de carbono presente en el catalizador tras la reacción, se ha realizado el análisis elemental de éste. En la *Tabla 4.25* se muestran los resultados para todos los catalizadores. Se puede apreciar que los contenidos en carbono de todas las muestras, son bajos, variando entre 1,88 y 3,96 %.

De acuerdo con la literatura, la formación de coque (para un mismo catalizador) está muy condicionada con las condiciones de operación y su aparición ha sido documentada para presiones superiores a 39 bar cuando se ha trabajado a baja temperatura [47, 48]. Dado que en este trabajo se ha operado a 227 °C y 33 bar, son condiciones a las que es muy poco probable que se forme coque sobre la superficie del catalizador. Además, la movilidad del oxígeno en la red no estequiométrica Ni - CeO₂ dificultaría la formación de éste [49].

Tabla 4.25. Contenidos de C en los catalizadores usados

	Contenido en C (% en peso)
Ni10/CeO₂(500)_600	3,83
Ni10/CeO₂(500)_700	3,88
Ni10/CeO₂(500)_800	2,38
Ni10/CeO₂(700)_700	1,88
Ni15/CeO₂(500)_700	3,61
Ni20/CeO₂(500)_700	3,96

No obstante, si bien no se aprecian grandes diferencias entre las muestras, sí se observa que los catalizadores Ni10/CeO₂(500)_800 y Ni10/CeO₂(700)_700 son los que muestran un menor contenido promedio en C. Por ello, son precisamente estos catalizadores los que presentan una menor formación de carbonatos de Ce, según el análisis de XRD realizado (4.3.3.1 Difracción de rayos X (XRD)).

4.4. Conclusiones

En base a los resultados mostrados en este capítulo, se puede concluir que las condiciones de síntesis de los catalizadores han sido determinantes en sus propiedades físico-químicas, especialmente el tamaño de cristalita de la fase activa (Ni metálico), la dispersión metálica y la acidez de los catalizadores, así como la fortaleza de los centros ácidos. El estudio de todos estos parámetros mediante una caracterización exhaustiva de los materiales a través de diferentes técnicas de caracterización, ha permitido determinar la influencia de las condiciones de preparación en los resultados de actividad catalítica.

Así, para un mismo contenido en Ni (10 %), un aumento de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂ de 500 a 700 °C, supone un aumento en el diámetro de cristalita del Ni y una disminución de la acidez total de los catalizadores. Esto a su vez supone un descenso en la χ_{gli} y de la selectividad a 1,2-PDO y a etilenglicol.

A su vez, de nuevo para la misma carga metálica del 10 % de Ni un aumento en la temperatura de calcinación de los precursores catalíticos, de 600 a 800 °C, supone también un descenso notable en la acidez de los catalizadores, aunque la distribución de centros ácidos es similar en los tres casos. Sin embargo el tamaño de cristalita del Ni presenta un mínimo para el catalizador cuyo precursor fue calcinado a 700 °C y, por tanto, el valor de dispersión metálica muestra un máximo para este catalizador. Los resultados de actividad global muestran un máximo de conversión de glicerina y conversión de carbono a líquido para este mismo catalizador. Por otro lado, los valores de selectividad a 1,2-PDO y a etilenglicol disminuyen con el aumento de temperatura de calcinación. Esto indicaría que la actividad global de estos catalizadores, para un mismo contenido de Ni, se ve más influenciada por el tamaño de cristalita de la fase activa y la dispersión metálica que por la acidez global del catalizador, mientras que ésta es determinante en la ruta de reacción. Así, catalizadores más ácidos han favorecido las reacciones de deshidratación y craqueo ácido de la glicerina, aumentando así la selectividad a 1,2-PDO y etilenglicol.

El estudio de la variación del contenido de Ni en el catalizador de un 10 a un 20 % muestra tendencias muy interesantes en la dispersión metálica, especialmente determinantes en los resultados de actividad catalítica global. Un primer aumento desde 10 a 15 % Ni supone un descenso notable en la dispersión metálica; sin embargo, aumentar la carga desde 15 a 20 % Ni muestra un aumento en el valor de dispersión metálica. Así mismo, los resultados de acidez han mostrado que existe un mínimo de acidez total para el catalizador Ni15/CeO₂(500)₇₀₀. Además, este catalizador presenta una distribución de sitios ácidos diferente a los otros dos catalizadores, disminuyendo la concentración de centros ácidos de fortaleza media. De esta manera, los resultados de actividad global están en línea tanto con los resultados de dispersión metálica como con los de acidez, siendo el catalizador más ácido y con mayor dispersión metálica el más activo (Ni10/CeO₂(500)₇₀₀). Mientras que los resultados de selectividad a 1,2-PDO y etilenglicol, esta vez, se ven influenciados por la función metálica del catalizador y no por la dispersión metálica. De esta manera, las selectividades de estos compuestos aumentan con el contenido de Ni. En el caso del 1,2-PDO, un mayor contenido de Ni supondría una mayor formación de H₂ en la fase gaseosa, que favorecería la reacción de hidrogenación del acetol para dar este compuesto, de manera que en este caso la función metálica prima sobre la acidez del material. El etilenglicol puede producirse vía craqueo ácido (reacción influenciada por la acidez del catalizador) o vía ruptura de enlace C-C (reacción influenciada por la función metálica del catalizador). Se observa que para diferentes contenidos de Ni la ruptura de enlaces C-C ha

ganado protagonismo frente la reacción de craqueo ácido, ya que al aumentar el contenido de Ni, también se ha aumentado la selectividad de este compuesto.

Respecto a la estabilidad de los catalizadores en este proceso, se ha observado mediante SEM y XRD que, en todos los casos, se han formado carbonatos de cerio en la superficie de los catalizadores que han alterado la estructura del soporte, principalmente. Sólo aquellos catalizadores que presentan menores superficies específicas (Ni10/CeO₂(500)₈₀₀ y Ni10/CeO₂(700)₇₀₀) han mostrado una menor formación de estos carbonatos. Sin embargo, la aparición de estas nuevas especies no ha hecho disminuir de manera drástica la actividad del catalizador para el tiempo de experimento estudiado en este trabajo.

De acuerdo con la variación de los tamaños de cristalita de Ni entre los catalizadores frescos reducidos y los catalizadores usados, se puede considerar que el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ es el más estable, pues presenta una mayor población de partículas de tamaños entre 0-50 nm que el resto de catalizadores.

En cuanto a la distribución de los tamaños de partícula de la fase activa, el análisis de TEM ha permitido corroborar un aumento en las cristalitas de Ni más que notable tras los experimentos. Al haberse visto modificada la estructura del CeO₂ durante el proceso acuoso a presión, es probable que esto afecte a la formación de partículas de Ni más grandes.

Finalmente, el estudio de la evolución temporal de la reacción ha mostrado que para tiempos de reacción de tres horas, existen ligeros cambios de actividad. Estos cambios podrían estar asociados en mayor medida a la modificación de la estructura de los catalizadores en el medio acuoso, más que a una posible desactivación por pérdida de la fase activa mediante lixiviación. Sin embargo, en general se trata de variaciones poco relevantes y un tiempo de reacción demasiado corto para obtener conclusiones determinantes en este aspecto.

4.5. Bibliografía

- [1] L. Filotti, A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, G.A. Shafeev, V.V. Voronov, A comparative study of partial reduction of ceria via laser ablation in air and soft chemical route, *Applied Surface Science*, 109-110 (1997) 249-252.
- [2] N.M. Deraz, A. Al-Arifi, Preparation and physicochemical properties of individual and binary Ni and Ce oxides system, *Polyhedron*, 29 (2010) 3277-3282.
- [3] G. Wrobel, M.P. Sohier, A. D'Huysser, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq, Hydrogenation catalysts based on nickel and rare earth oxides: Part II: XRD, electron microscopy and XPS studies of the cerium-nickel-oxygen-hydrogen system, *Applied Catalysis A: General*, 101 (1993) 73-93.
- [4] R.L. Manfro, A.F. da Costa, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 330-335.
- [5] S. Adhikari, S. Fernando, S.R. Gwaltney, S.D. Filip To, R. Mark Bricka, P.H. Steele, A. Haryanto, A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2875-2880.
- [6] J. Remón, L. García, J. Arauzo, Cheese whey management by catalytic steam reforming and aqueous phase reforming, *Fuel Processing Technology*, 154 (2016) 66-81.
- [7] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Cheese whey valorisation: Production of valuable gaseous and liquid chemicals from lactose by aqueous phase reforming, *Energy Conversion and Management*, 124 (2016) 453-469.
- [8] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol, *Chemical Engineering Journal*, 299 (2016) 431-448.
- [9] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [10] X. Liao, Y. Zhang, M. Hill, X. Xia, Y. Zhao, Z. Jiang, Highly efficient Ni/CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride, *Applied Catalysis A: General*, 488 (2014) 256-264.
- [11] G. Rupprechter, J.J. Calvino, C. López-Cartes, M. Fuchs, J.M. Gatica, J.A. Pérez-Omil, K. Hayek, S. Bernal, Surface structure and methylcyclobutane hydrogenolysis activity of Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂ after reduction at increasing temperature (373 to 973 K), in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2000, pp. 2021-2026.
- [12] T. Tong, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, Direct hydrogenolysis of biomass-derived furans over Pt/CeO₂ catalyst with high activity and stability, *Catalysis Communications*, 101 (2017) 129-133.
- [13] N.M. Deraz, Effect of NiO content on structural, surface and catalytic characteristics of nano-crystalline NiO/CeO₂ system, *Ceramics International*, 38 (2012) 747-753.
- [14] N.M. Deraz, Effects of heat treatment on physicochemical properties of cerium based nickel system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95 (2012) 56-60.

- [15] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher, Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 411-420.
- [16] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 248-256.
- [17] IUPAC, Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis, 1985.
- [18] S.T. Hossain, Y. Almesned, K. Zhang, E.T. Zell, D.T. Bernard, S. Balaz, R. Wang, Support structure effect on CO oxidation: A comparative study on SiO₂ nanospheres and CeO₂ nanorods supported CuO_x catalysts, *Applied Surface Science*, 428 (2018) 598-608.
- [19] Y. Zhang, C. Chen, W. Gong, J. Song, H. Zhang, Y. Zhang, G. Wang, H. Zhao, Self-assembled Pd/CeO₂ catalysts by a facile redox approach for high-efficiency hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone, *Catalysis Communications*, 93 (2017) 10-14.
- [20] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, Hydrogen chemisorption on ceria: influence of the oxide surface area and degree of reduction, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 3499-3505.
- [21] D.R. Mullins, The surface chemistry of cerium oxide, *Surface Science Reports*, 70 (2015) 42-85.
- [22] T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, Surface oxygen vacancy formation on CeO₂ and its role in the oxidation of carbon monoxide, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1992) 977-978.
- [23] M. Nolan, S.C. Parker, G.W. Watson, The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria, *Surface Science*, 595 (2005) 223-232.
- [24] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V.A. de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 91-100.
- [25] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catalysis Reviews*, 38 (1996) 439-520.
- [26] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, A Model for the Temperature-Programmed Reduction of Low and High Surface Area Ceria, *Journal of Catalysis*, 193 (2000) 273-282.
- [27] E. Mamontov, T. Egami, Structural defects in a nano-scale powder of CeO₂ studied by pulsed neutron diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 1345-1356.
- [28] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 11110-11116.
- [29] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer, S.H. Overbury, Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption, *Langmuir*, 26 (2010) 16595-16606.

- [30] J. Soria, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias, Characterization of surface defects in CeO₂ modified by incorporation of precious metals from chloride salts precursors: an EPR study using oxygen as probe molecule, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158 (1999) 67-74.
- [31] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2367-2373.
- [32] K.V.R. Chary, P.V.R. Rao, V. Vishwanathan, Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 974-978.
- [33] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, J. Zhang, Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 10009-10016.
- [34] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 1-9.
- [35] K. Fang, J. Ren, Y. Sun, Effect of nickel precursors on the performance of Ni/AlMCM-41 catalysts for n-dodecane hydroconversion, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (2005) 51-58.
- [36] A.I. Osman, J.K. Abu-Dahrieh, D.W. Rooney, J. Thompson, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalyst in catalytic methanol dehydration reaction, *J Chem Technol Biotechnol*, 92 (2017) 2952-2962.
- [37] G. Dutta, U.V. Waghmare, T. Baidya, M.S. Hegde, Hydrogen Spillover on CeO₂/Pt: Enhanced Storage of Active Hydrogen, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 6430-6436.
- [38] K. Sohlberg, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, Interactions of Hydrogen with CeO₂, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 6609-6611.
- [39] D. Terribile, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, J. Llorca, Fast oxygen uptake/release over a new CeO phase, *Chemical Communications*, (1998) 1897-1898.
- [40] J. Tokunaga, Solubilities of oxygen, nitrogen and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20 (1975) 41-46.
- [41] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 75-92.
- [42] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 11-18.
- [43] S.N. Delgado, D. Yap, L. Vivier, C. Especel, Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 367 (2013) 89-98.
- [44] D.E. Resasco, Dehydrogenation – Heterogeneous, in: I.H. (Ed) (Ed.) *Encyclopedia of Catalysis* 2002.
- [45] Z. Guo, F. Du, G. Li, Z. Cui, Synthesis and Characterization of Single-Crystal Ce(OH)CO₃ and CeO₂ Triangular Microplates, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 4167-4169.

- [46] G.M. D. Gamarra, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez and, and A. Martínez-Arias, Structure–Activity Relationship in Nanostructured Copper–Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (29) (2007) 11026-11038.
- [47] I. Coronado, M. Stekrova, M. Reinikainen, P. Simell, L. Lefferts, J. Lehtonen, A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11003-11032.
- [48] R. Cortright, Davda RR, Dumesic, JA., Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [49] B. Roy, H. Sullivan, C.A. Leclerc, Aqueous-phase reforming of n-BuOH over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ catalysts, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 10652-10657.

CAPÍTULO 5

CHAPTER 5

**Maximización de la obtención de
líquidos valiosos, mediante catalizadores**

Ni/CeO₂ y NiCoAlMg

*Maximizing value-added liquids
production through Ni/CeO₂ and
NiCoAlMg catalysts*

ÍNDICE

5.1. Introducción	179
5.2. Metodología experimental.....	181
5.2.1. Reactivos químicos.....	181
5.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	181
5.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	181
5.2.4. Condiciones experimentales.....	182
5.3. Resultados experimentales.....	184
5.3.1. Caracterización físico-química de soportes y catalizadores frescos y/o reducidos .	184
5.3.1.1. Propiedades texturales.....	184
5.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD)	184
5.3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	186
5.3.1.4. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)	188
5.3.1.5. Quimisorción de H ₂	190
5.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	190
5.3.1.7. Espectrometría de plasma (ICP-OES).....	191
5.3.2. Actividad catalítica.....	192
5.3.2.1. Comparativa entre condiciones de operación 1 y 2.....	193
5.3.2.2. Influencia del volumen de lecho catalítico.....	196
5.3.2.3. Influencia de otras variables de operación: temperatura y presión	202
5.3.3. Caracterización de catalizadores tras la reacción	205
5.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	206
5.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	208
5.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	208
5.4. Conclusiones	209
5.5. Bibliografía	211

5.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es maximizar la producción de líquidos valiosos empleando diferentes catalizadores de Ni. Para maximizar la conversión de carbono a líquido y/o las selectividades a los productos deseados, se han modificado el sistema catalítico de reacción, así como diferentes parámetros de operación.

En el *Capítulo 4* de la presente Tesis, se ha estudiado la obtención de productos líquidos a partir de glicerina, como 1,2-PDO y etilenglicol, empleando diferentes catalizadores impregnados Ni/CeO₂ en el proceso de hidrogenólisis de glicerina sin aporte externo de H₂, operando a 33 bar, 227 °C, un ratio $W_{\text{cat}}/\dot{m}_{\text{gli}}$ de 20 (g_{cat}·min/g_{gli}) y una alimentación de 1 ml/min de una disolución acuosa del 5 % en peso de glicerina. En este apartado, se denominaran a estas condiciones de trabajo “condiciones 1”.

Para este estudio, se emplearon catalizadores Ni/CeO₂ seleccionados a partir del trabajo previamente presentado en el *Capítulo 4*, considerando tres factores diferentes: la conversión global de glicerina, la selectividad a 1,2-PDO y la estabilidad estructural del catalizador. Así, en base a los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700 por su mayor conversión de glicerina (alcanzando valores en torno a 29 %), por la mayor selectividad a 1,2-PDO se seleccionó el catalizador Ni20/CeO₂(500)_700 que alcanzaba valores de selectividad en torno a 41% y, finalmente, por su mayor estabilidad estructural tras la reacción se eligió el catalizador Ni10/CeO₂(700)_700, que presentaba una menor formación de carbonatos de cerio tras la reacción.

Así mismo, se empleó también un catalizador coprecipitado que presenta Ni como fase activa, modificada con Co y soportado sobre alúmina modificada con Mg (NiCoAlMg). Este catalizador fue previamente estudiado en el grupo para el proceso de reformado con vapor de agua empleando diferentes alimentaciones [1-4], así como en procesos con agua sub- y supercrítica [5], con el objeto de obtener hidrógeno y/o productos líquidos valiosos. Su aplicación en fase acuosa no ha sido tan extensa, pero su buen comportamiento catalítico en los trabajos previamente mencionados, hicieron que se eligiera para estudiar su actividad y compararla con la de los catalizadores de Ni/CeO₂ previamente estudiados en esta Tesis Doctoral.

En primer lugar y una vez elegidos los catalizadores a estudiar, se variaron las condiciones operacionales, como temperatura, presión y concentración de glicerina alimentada, manteniendo la relación masa de catalizador/caudal de glicerina, $W_{\text{cat}}/\dot{m}_{\text{gli}}$. Para la elección de estas condiciones de operación se utilizó un trabajo previamente publicado en el grupo, donde se realizó un intenso estudio de la influencia de las variables operacionales en el proceso de reformado en fase acuosa de glicerina [6]. De acuerdo con éste, se eligieron unas nuevas condiciones de trabajo optimizadas con el objetivo de maximizar la producción de líquido, que se denominan en este capítulo como “condiciones 2”. De esta manera, se presentará en este capítulo primeramente la comparación de actividad catalítica para estos catalizadores tanto en las condiciones 1, como en las condiciones 2.

En base a los resultados obtenidos, se planteó la posibilidad de que no sólo los parámetros de presión, temperatura o contenido en glicerina afectaran a la actividad catalítica. El volumen de lecho en un reactor de lecho fijo afecta también notablemente a la actividad del proceso. Éste puede modificarse mediante la dilución del catalizador con arena, lo que haría

variar el tiempo medio de contacto entre el lecho catalítico con la alimentación, definiendo éste como $(V_{\text{lecho}} / \dot{Q}_{\text{alimentación}})$. Dada la buena actividad catalítica global, así como selectividad a 1,2-PDO y las diferencias poco significativas entre catalizadores, se eligió el catalizador NiCoAlMg para profundizar en el estudio de la influencia del volumen de lecho. Así, se utilizaron 6 nuevas condiciones operacionales en las que se varió el volumen de lecho, la temperatura y la presión y se estudió el efecto de éstas en la actividad catalítica.

5.2. Metodología experimental

5.2.1. Reactivos químicos

De nuevo, los reactivos químicos empleados en este capítulo fueron comprados a Sigma Aldrich. En concreto, se emplearon $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4OH para la preparación del catalizador coprecipitado NiCoAlMg. Para los catalizadores de Ni/CeO₂, previamente sintetizados, se emplearon $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En ambos casos, se empleó agua mili-Q.

5.2.2. Preparación de soportes y catalizadores

Los catalizadores impregnados de Ni/CeO₂ fueron preparados de acuerdo al procedimiento explicado en detalle en el *Capítulo 4*.

Por otro lado, el catalizador NiCoAlMg fue preparado mediante el método de coprecipitación, en base al trabajo de Remón et al. [7]. Este catalizador presenta un porcentaje atómico relativo de Ni del 28 at.%, expresado como la relación atómica Ni/(Ni+Al+Mg+Co). Los ratios atómicos fueron: Co/Ni de 0,10 y Mg/Al de 0,26.

El catalizador fue preparado a partir de la coprecipitación de los correspondientes nitratos hidratados de los elementos presentes en el catalizador: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Para ello, se preparó una disolución acuosa inicial de 600 ml de agua mili-Q con las cantidades adecuadas de estas sales, concretamente se añadieron 100,8 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,11 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 71,51 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 402,89 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esta disolución se calentó, en constante agitación, hasta una temperatura de 40 °C. A continuación, se procedió a la adición, gota a gota, del NH_4OH hasta alcanzar un pH de 8,2, obteniéndose el precursor hidratado. Éste fue filtrado y lavado varias veces empleando 400 ml agua mili-Q a una temperatura de 40 °C y se secó a 105 °C durante 12 h en una estufa. Una vez seco, se molió y tamizó a un tamaño de partícula entre 160 y 315 μm y se calcinó a una temperatura final de 750 °C durante 3 horas. Posteriormente, se llevó a cabo la reducción *in-situ* del catalizador a 650 °C, durante 1 hora y empleando una corriente de 100 cm³N/min de H₂ puro.

5.2.3. Técnicas de caracterización empleadas

Muchas de las técnicas de caracterización empleadas en este apartado de la tesis, coinciden con las expuestas previamente en el Capítulo 4, por lo que se citarán brevemente para no caer en redundancia. Las nuevas, serán explicadas con más detalle.

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas mediante *fisisorción de N₂* a -196 °C.

Los *análisis de difracción de rayos X (XRD)* se realizaron en un difractómetro RIGAKU D/max 2500 con ánodo rotatorio a temperatura ambiente. Los datos fueron

contrastados con la base de datos de JCPDS-International Centro for Diffraction Data-2000 para determinar las fases cristalinas.

El análisis de *reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂)* se llevó a cabo en un equipo *AutoChem II 2920 (Micromeritics, USA)* y se utilizó para estudiar la reducibilidad de los catalizadores.

La *desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃)* se llevó a cabo en un equipo *AutoChem II 2920 (Micromeritics, USA)* para determinar la acidez total de los catalizadores.

Los ensayos de *quimisorción de hidrógeno (Quim-H₂)* se realizaron mediante el método dinámico de pulsos con H₂ empleando un equipo *AutoChem II (Micromeritics, USA)* para determinar la cantidad de H₂ quimisorbido, así como la superficie de Ni activa. Los catalizadores fueron reducidos previamente *in-situ* a la misma temperatura de reducción empleada en los experimentos (500 °C para los diferentes catalizadores de Ni/CeO₂ empleados, 650 °C para el catalizador NiCoAlMg), bajo una caudal de 50 cm³N/min de 10 vol.% H₂/Ar. Posteriormente, se llevó a cabo la quimisorción a 30 °C.

Los análisis de *microscopía electrónica de barrido (SEM)* se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JSM 6400 con voltaje de 15,0 kV.

Los *análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM)* se realizaron empleando un microscopio electrónico de transmisión *FEI Tecnai T20*, con detector STEM (HAADF) y sistema de análisis EDX para el análisis químico de las muestras.

El *análisis de espectrometría de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)* se llevó a cabo en un equipo *Thermo Elemental IRIS Intrepid* con inyector automático para determinar el contenido real de metal en los catalizadores.

5.2.4. Condiciones experimentales

La instalación experimental empleada es la misma que en el *Capítulo 4*. Se trata de una instalación de pequeña escala de laboratorio con alimentación en continuo, de *PID (Eng&Tech)*.

Los experimentos catalíticos tuvieron una duración de 3 horas y fueron llevados a cabo a diferentes condiciones operacionales, tal y como se detalla en la *Tabla 5.1*. El caudal de alimentación, no obstante, se mantuvo constante en 1 ml/min.

Una variable relevante en este apartado es el tiempo medio de contacto ($\bar{t}_{\text{contacto}}$) entre el lecho catalítico y la alimentación. Dado que el lecho no solo está formado por el catalizador, también por un agente de dilución (arena), se ha de considerar ésta también en el volumen de lecho. De esta forma, el tiempo medio de contacto catalizador/alimentación se ha calculado tal que:

$$\bar{t}_{\text{contacto}} (\text{min}) = V_{\text{lecho catalítico}} (\text{cm}^3) / \dot{Q}_{\text{alimentación}} (\text{cm}^3/\text{min}) \quad (\text{Ec. 5. 1})$$

El volumen de lecho se determinó experimentalmente introduciendo las cantidades de lecho establecidas en un reactor de cuarzo transparente de diámetro interno conocido (0,5 cm), anotando la altura de lecho y calculando su valor como el volumen de un cilindro.

Tabla 5.1. Resumen de las condiciones de operación empleadas

Cond.	P (bar)	T (°C)	$W_{\text{cata}}/\dot{m}_{\text{gli}}$ ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{g}_{\text{gli}}$)	Glicerina (% peso)	Lecho (g)	$\bar{t}_{\text{contacto}}$ (min)	Catalizador
1	33	227	19,7	5	1 g_{cat} + 1 g_{arena} (2 g)	1,18	NiCoAlMg
						1,08	Ni10/CeO ₂ (500)_700
						1,08	Ni10/CeO ₂ (700)_700
						1,08	Ni20/CeO ₂ (500)_700
2	45	216	21,0	16	3,5 g_{cat} + 1 g_{arena} (4,5 g)	3,30	NiCoAlMg
						2,16	Ni10/CeO ₂ (500)_700
						2,16	Ni10/CeO ₂ (700)_700
						2,16	Ni20/CeO ₂ (500)_700
3	33	227	19,7	5	1 g_{cat} + 2,5 g_{arena} (3,5 g)	2,04	NiCoAlMg
4	33	227	19,7	5	1 g_{cat} + 5 g_{arena} (6 g)	3,22	NiCoAlMg
						3,02	Ni10/CeO ₂ (500)_700
5	33	227	19,7	5	1 g_{cat} + 7 g_{arena} (8 g)	4,32	NiCoAlMg
6	45	236	21,0	16	3,5 g_{cat} + 1 g_{arena} (4,5 g)	3,30	NiCoAlMg
7	50	216	21,0	16	3,5 g_{cat} + 1 g_{arena} (4,5 g)	3,30	NiCoAlMg
8	45	216	19,7	5	1 g_{cat} + 7 g_{arena} (8 g)	4,32	NiCoAlMg

5.3. Resultados experimentales

5.3.1. Caracterización físico-química de soportes y catalizadores frescos y/o reducidos

Este apartado se va a centrar especialmente en la caracterización del catalizador coprecipitado NiCoAlMg, ya que toda la caracterización correspondiente a los catalizadores Ni/CeO₂ está detallada en el *Capítulo 4*. No obstante, se incluirán los resultados más relevantes asociados a estos catalizadores, para facilitar el seguimiento de este capítulo.

5.3.1.1. Propiedades texturales

Los análisis de fisisorción con nitrógeno muestran, como era de esperar, dos materiales muy diferentes.

Los catalizadores Ni/CeO₂ muestran valores de superficie específica muy inferiores al del catalizador coprecipitado, debido a que el CeO₂ es un material poco poroso [8], por lo que se espera que los catalizadores preparados a partir de éste también lo sean. Aunque los valores de volumen total de poro no varían sustancialmente, sí que se observa que el NiCoAlMg presenta mayor volumen total de poro, aunque de inferior diámetro.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/CeO₂ y NiCoAlMg

	Superficie específica (m ² /g)	Volumen total poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
Ni10/CeO ₂ (500)_700	54	0,14	10,0
Ni10/CeO ₂ (700)_700	34	0,11	12,9
Ni20/CeO ₂ (500)_700	38	0,13	13,4
NiCoAlMg	132	0,21	5,1

Estas diferencias tan claras, además de por ser materiales de diferente naturaleza, se deben también al procedimiento de síntesis de los catalizadores. Con el método de impregnación a humedad incipiente el Ni sólo queda depositado en la superficie del catalizador, mientras que a través del método de coprecipitación todos los metales coprecipitan a la vez, quedando éste integrado tanto en la superficie, como en el *bulk* del material.

5.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Los resultados del análisis de difracción de rayos X se muestran en los difractogramas de los catalizadores frescos y reducidos. Dada la similitud estructural de los catalizadores Ni/CeO₂ únicamente se ha mostrado el difractograma correspondiente al catalizador Ni10/CeO₂(500)_700. Como se ha indicado con anterioridad, este catalizador fue reducido a 500 °C, mientras que el catalizador NiCoAlMg se redujo a 650 °C.

Los tamaños de cristalita calculados a partir de la ecuación de Scherrer se muestran en la *Tabla 5.3* y los difractogramas en las *Figura 5.1* y *Figura 5.2*.

Tabla 5.3. Diámetros de cristalita de los catalizadores frescos calcinados y reducidos

	Muestra fresca calcinada D_{NiO} (nm)	Muestra fresca reducida D_{Ni} (nm)
Ni10/CeO ₂ (500)_700	27,84	20,99
Ni10/CeO ₂ (700)_700	30,65	23,37
Ni20/CeO ₂ (500)_700	31,94	29,51
NiCoAlMg	-	7,63

Cabe mencionar, que no fue posible determinar el tamaño de cristalita de NiO para el catalizador fresco calcinado de NiCoAlMg al superponerse con el pico del NiO varios picos correspondientes a otras especies. Esto ocurre también para la muestra del catalizador fresco reducido. Si bien, aparece un pequeño pico bien definido de Ni al valor de 2θ de 52 ° en el difractograma, que es el que se ha empleado para la realización del cálculo.

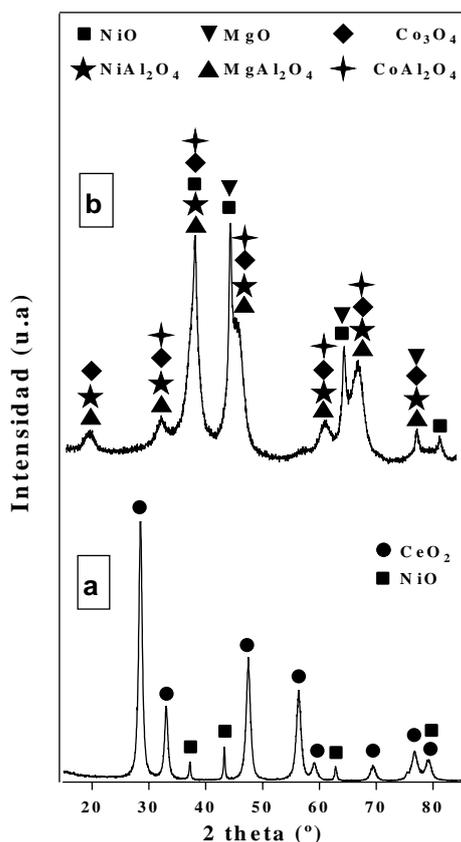


Figura 5.1. Difractogramas de catalizadores frescos: a) Ni10/CeO₂(500)_700, b) NiCoAlMg

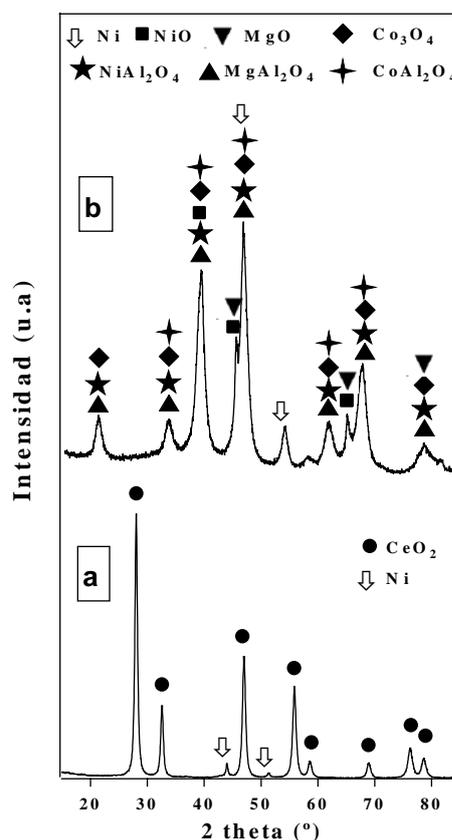


Figura 5.2. Difractogramas de catalizadores reducidos: a) Ni10/CeO₂(500)_700, b) NiCoAlMg

El catalizador coprecipitado muestra un difractograma mucho más complejo y con un carácter más amorfo. El Ni incorporado puede observarse claramente en el pico asociado a la fase de NiO y también en una fase de espinela, NiAl₂O₄ (JCPDS 1-078-0552). Por otro lado, el

modificador de la fase activa aparece como Co_3O_4 (JCPDS 1-076-1802), así como también en fase de espinela CoAl_2O_4 (JCPDS 1-082-2239). Por otro lado, el Mg (modificador del soporte de Al_2O_3) aparece tanto como en la forma de MgO (JCPDS 4-0829) como en espinela MgAl_2O_4 (JCPDS 1-073-1959). Si bien todas estas fases han sido detectadas en este análisis, confirmar su presencia sólo empleando esta técnica sería poco preciso debido al gran solapamiento de picos que existe [9].

Para las muestras frescas de los catalizadores de Ni/CeO₂, como se ha comentado con anterioridad, se detecta únicamente las fases cristalinas asociadas al NiO (ángulos de Bragg de 37, 43, 63 y 79 °, JCPDS 47-1049) y al CeO₂ (ángulos de Bragg de 28, 33, 47, 56, 59, 69, 77 y 79, JCPDS 43-1002).

En los difractogramas de las muestras reducidas se puede observar la desaparición de los picos de NiO y la aparición del correspondiente a Ni tras la reducción con H₂, a ángulos de Bragg de 44 y 52 ° (JCPDS 4-0850) en el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700, mientras que para el catalizador NiCoAlMg se corrobora la existencia de Ni metálico, pero no se puede asegurar que todo el NiO se haya reducido, debido al solapamiento de los picos NiO y MgO.

5.3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los perfiles de reducción de las muestras se presentan en la *Figura 5.3*, incluyendo la deconvolución de estos perfiles, así como los resultados de ésta (*Tabla 5.4*), tal y como se ha explicado con anterioridad en el *Capítulo 4*.

Se recuerda brevemente que los catalizadores Ni/CeO₂ muestran cinco picos de deconvolución, asociados a las vacantes de oxígeno (T1 y T2), al NiO superficial y más fácilmente reducible (T3), el NiO fuertemente ligado con el soporte y/o partículas de CeO₂ libres superficiales (T4) y el *bulk* del soporte de CeO₂ (T5).

En cuanto al catalizador NiCoAlMg, se muestra un primer pico a 300 °C (T1) asociado a la reducción del NiO que interacciona débilmente con el soporte y fácilmente reducible. Además, de acuerdo con el trabajo de Remón et al. donde se estudiaron diferentes catalizadores coprecipitados, incluido este NiCoAlMg [7], este pico de reducción podría estar también asociado a la reducción de la fase de Co_3O_4 , que presenta una mínima interacción con el soporte [10-13]. Estos resultados se corroboraron en los trabajos realizados por los mismos autores, donde la estrecha interacción entre el Ni y el Co se confirmó mediante XPS al observar un desplazamiento positivo en la energía de ligadura del Ni 2p_{3/2} [1, 14].

El segundo gran pico a T2 (732 °C), está asociado a la reducción de la espinela de Ni (NiAl_2O_4), mucho más difícil de reducir debido a la fuerte interacción con el soporte de Al_2O_3 , corroborando así los resultados de XRD [15, 16].

Por último, de acuerdo a la deconvolución, se detecta un pico a T3 (823 °C) que estaría asociado a la presencia de las fases de la espinela de Ni (NiAl_2O_4) incorporada a la estructura de espinela de Mg (MgAl_2O_4) [15].

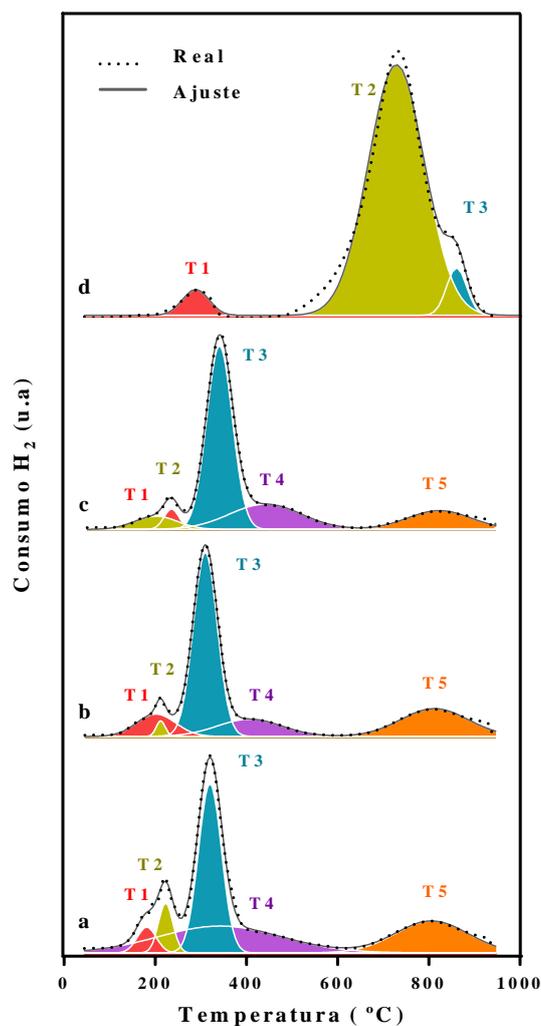


Figura 5.3. Perfiles de TPR- H_2 : a) $Ni_{10}/CeO_2(500)_{700}$, b) $Ni_{10}/CeO_2(700)_{700}$, c) $Ni_{20}/CeO_2(500)_{700}$ y d) $NiCoAlMg$

De esta manera, se observa que el catalizador coprecipitado presenta una mayor temperatura de reducción que el resto de catalizadores de CeO_2 , así como un consumo de H_2 durante el análisis de TPR muy superior. El hecho de que se reduzca a una mayor temperatura indicaría que la interacción metal-soporte es muy superior en el caso de este catalizador y que, además, los dos metales que conforman la fase activa se encuentran interaccionando fuertemente y por ello no se observa un pico separado correspondiente a la fase de Co_3O_4 .

Se han calculado los valores correspondientes a los grados de reducción de los catalizadores considerando únicamente los consumos de H_2 asociados al NiO superficial. Como se vio previamente en el *Capítulo 4*, los catalizadores Ni/CeO_2 con un contenido del 10 % en peso de Ni muestran grados de reducción inferiores al 100 %, indicando que parte del metal se encuentra en interacción estrecha con el soporte de CeO_2 . Para el catalizador $Ni_{20}/CeO_2(500)_{700}$ en cambio, se alcanza un 106 % de grado de reducción, lo que podría indicar la formación de nuevas vacantes de oxígeno (OVD) o diferentes especies de CeO_2 superficial que contribuyeran al consumo de H_2 , además del NiO .

Tabla 5.4. Relación de temperaturas del ajuste gaussiano para el análisis de TPR-H₂

Ajuste Gaussiano	Temperatura °C)					G _{red} NiO _{sup} (%)
	Ni10/CeO ₂ (500)_700	182	224	320	367	
Ni10/CeO ₂ (700)_700	160	213	309	413	812	78
Ni20/CeO ₂ (500)_700	171	227	341	444	823	106
NiCoAlMg	300	732	862			10

Por otro lado, el cálculo del grado de reducción para el catalizador NiCoAlMg muestra un valor del 10 %. Se trata de un valor muy inferior al de los catalizadores Ni/CeO₂, que estaría indicando que la mayor parte del Ni del catalizador se encontraría en forma de espinela de NiAl₂O₄ o, bien, en fuerte interacción con el soporte AlMg. Así mismo, se ha de considerar que en el pico correspondiente al NiO se estaría incluyendo también la contribución del Co₃O₄ y también en el cálculo del grado de reducción. La existencia del pico a T2 con un máximo a 732 °C justifica el empleo de una mayor temperatura de reducción (650 °C) para el catalizador NiCoAlMg.

5.3.1.4. Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃)

Para el estudio de la acidez total de los catalizadores, se han ajustado las curvas de desorción de NH₃ a un modelo de ajuste gaussiano. Los resultados de las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos, así como la distribución de fortaleza de los centros ácidos, se muestran en la Tabla 5.5. La Figura 5.4 muestra los perfiles de desorción del TPD-NH₃.

Tabla 5.5. Resultados del ajuste gaussiano para el análisis de TPD-NH₃

	Temperatura (°C)				Fortaleza (%)				Acidez total (μmol NH ₃ /g)
	T1	T2	T3	T4	Baja	Media-baja	Media	Alta	
Ni10/CeO ₂ (500)_700	151	238	362	-	32	53	15	-	151,4
Ni10/CeO ₂ (700)_700	145	227	367	-	64	18	18	-	78,0
Ni20/CeO ₂ (500)_700	146	231	361	-	34	49	17	-	144,0
NiCoAlMg	162	228	329	558	10	42	20	28	383,7

De acuerdo con los perfiles de desorción, puede apreciarse una diferencia clara entre la acidez global de los catalizadores de Ni/CeO₂ y NiCoAlMg, siendo este último mucho más ácido que los demás. Además, existe una diferencia notable de distribución de sitios ácidos entre los catalizadores Ni/CeO₂ y NiCoAlMg. Si bien éstos primeros presentan centros activos de fortaleza baja o media, el catalizador coprecipitado presenta centros ácidos de mayor fortaleza.

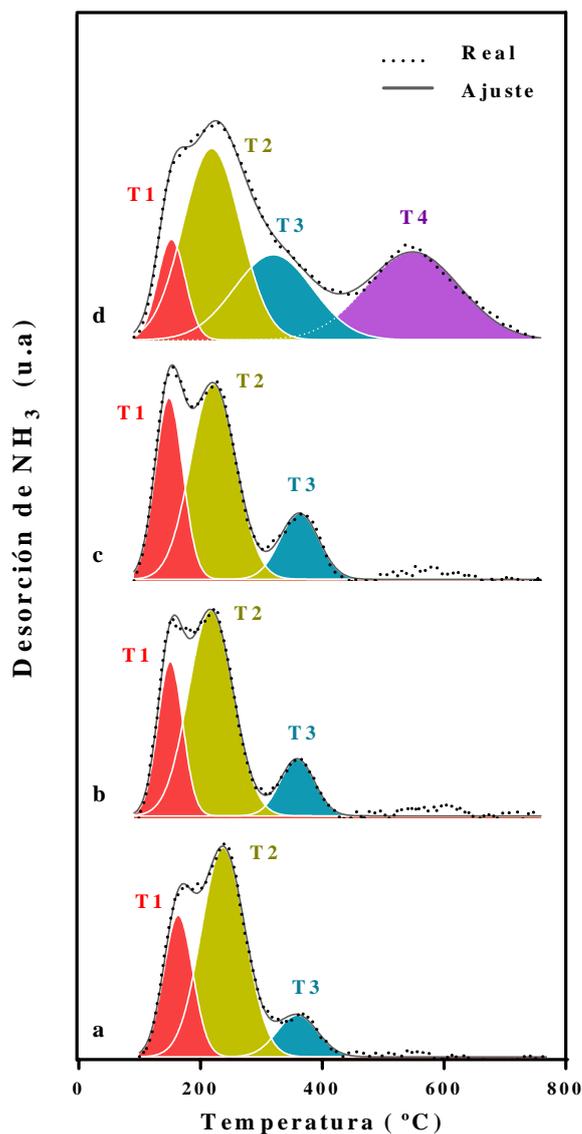


Figura 5.4. Perfiles de TPD-NH₃: a) Ni10/CeO₂(500)_700, b) Ni10/CeO₂(700)_700, c) Ni20/CeO₂(500)_700 y d) NiCoAlMg

En concreto, para el catalizador NiCoAlMg, los centros de fortaleza media y alta corresponden al 48% de la concentración de centros ácidos. Esto es debido a que la alúmina es un material muy ácido, aunque su acidez se ve disminuida con la adición de un modificador de carácter básico, como es el MgO. Éste neutraliza parcialmente la acidez de la alúmina, evitando así posibles reacciones de polimerización y favoreciendo la estabilidad térmica del catalizador [17, 18]. Así mismo, la adición de los metales Ni-Co también hace disminuir la acidez del material, resultando en la formación de las respectivas espinelas, que a su vez presentan menor acidez que la alúmina pura [19].

5.3.1.5. Quimisorción de H₂

De acuerdo con los resultados de XRD mostrados previamente, se ha podido observar que en el caso del catalizador coprecipitado NiCoAlMg, tanto el Ni como el Co forman óxidos, pero también estructuras de espinela, NiAl₂O₄ y CoAl₂O₄.

En esta técnica de análisis, el H₂ es quimisorbido únicamente en las partículas metálicas superficiales. Además, observando los resultados de TPR-H₂, así como los valores del grado de reducción obtenidos, y considerando la temperatura a la que se llevó a cabo la reducción del catalizador NiCoAlMg (650 °C), se aprecia que el Ni no se ha podido reducir en su totalidad, únicamente se habrá reducido el NiO superficial y, en menor medida, una parte de la espinela.

Por este motivo, en lugar de estudiar los valores de dispersión metálica y tamaño cúbico de cristalita de los catalizadores, se va a estudiar como variables la superficie de Ni (S_{Ni}) correspondiente al Ni superficial, así como el contenido de éste, obtenido a partir del hidrógeno quimisorbido en la muestra, considerando una estequiometría de adsorción H-Ni de 1:1 [20]. Los resultados del análisis de quimisorción de H₂ se muestran en la *Tabla 5.6*.

Tabla 5.6. Resultados de quimisorción con H₂

	S _{Ni} (m ² Ni/g _{muestra})	H ₂ quimisorb. (μmol H ₂ /g _{muestra})	Contenido Ni _{sup} (μmol Ni/g _{muestra})
Ni10/CeO ₂ (500)_700	1,77	22,70	45,39
Ni10/CeO ₂ (700)_700	1,81	15,13	30,25
Ni20/CeO ₂ (500)_700	2,12	27,14	54,28
NiCoAlMg	4,32	55,31	110,62

Para todos los catalizadores pueden observarse una superficie de Ni baja, siendo mayor la correspondiente al catalizador coprecipitado NiCoAlMg con respecto a los catalizadores Ni/CeO₂. Como se comentó con anterioridad en el *Capítulo 4*, el hecho de que el H₂ también pueda quimisorberse en el soporte de CeO₂ puede que afecte a estos parámetros, dando valores inferiores de H₂ quimisorbido en el Ni.

El catalizador NiCoAlMg muestra una mayor superficie de Ni, lo que podría estar relacionado con una mayor superficie específica y un menor tamaño de cristalita, de acuerdo con los resultados de caracterización obtenidos mediante fisisorción de N₂ y XRD, respectivamente.

5.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los catalizadores puede observarse en la *Figura 5.5*, donde se muestran imágenes a 50000 aumentos y una escala de 200 nm. Dada la similitud morfológica de los catalizadores Ni/CeO₂, se muestran únicamente las imágenes del catalizador Ni10/CeO₂(700)_700. Para corroborar la presencia de las diferentes especies en los catalizadores, se realizó nuevamente análisis químico mediante la técnica EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), confirmándose la composición química esperada para cada una de las muestras.

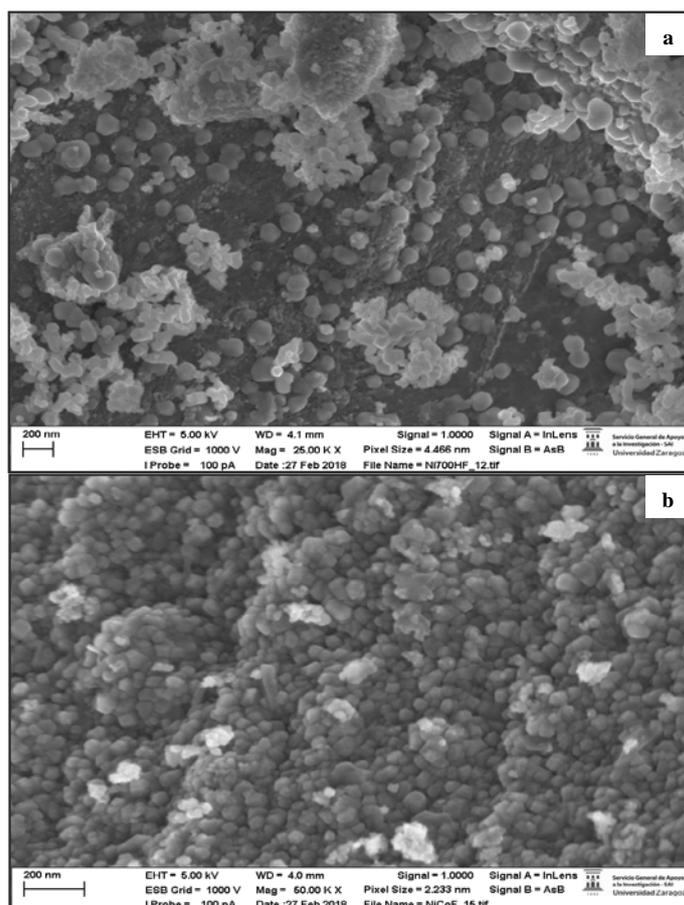


Figura 5.5. Imágenes de SEM de los catalizadores frescos: a) Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ y b) NiCoAlMg

En la *Figura 5.5.a* correspondiente al catalizador fresco Ni/CeO₂ se aprecian las estructuras de NiO como partículas más brillantes, que se encuentran aisladas o formando pequeñas agrupaciones de éstas en la superficie del soporte. Tal y como se comentó en el Capítulo 4, el soporte de CeO₂ presenta diferentes morfologías y tamaños de partícula, mostrando tanto pequeñas partículas granuladas como estructuras más grandes y amorfas.

El catalizador coprecipitado (*Figura 5.5.b*) también muestra pequeñas agrupaciones brillantes de partículas metálicas, que estarían formadas por NiO y, en menor medida, por Co₃O₄. Se observa, además, que el soporte de AlMg se encuentra formando un aglomerado compuesto por pequeñas partículas. Esta diferencia morfológica con respecto a los catalizadores Ni/CeO₂ podría ser resultado, además de la propia naturaleza de sus componentes, de las diferentes técnicas de preparación empleadas en la síntesis de los catalizadores (impregnación a humedad incipiente, frente a coprecipitación).

5.3.1.7. Espectrometría de plasma (ICP-OES)

El análisis de ICP-OES se realizó con el objetivo de cuantificar el contenido real de metal en el catalizador fresco. La *Tabla 5.7* muestra los resultados de estos análisis. Se observa la buena incorporación del Ni en los catalizadores impregnados, alcanzándose cargas metálicas muy cercanas a la teóricas del 10 y 20 % en peso.

Tabla 5.7. Contenido real de Ni (wt.%)

	Contenido metálico real (% en peso)	
	Ni	Co
Ni10/CeO ₂ (500)_700	9,79 ± 0,10	-
Ni10/CeO ₂ (700)_700	9,59 ± 0,01	-
Ni20/CeO ₂ (500)_700	19,67 ± 0,09	-
NiCoAlMg	29,30 ± 0,06	2,94 ± 0,02

Por otro lado, el catalizador coprecipitado se preparó considerando una carga teórica de Ni del 28 at.%. Los análisis de ICP-OES mostraron un valor de 28,48 at.% Ni y 2,85 at.% Co., si bien en la *Tabla 5.7* se muestran todos los valores del contenido real en base másica. Este resultado confirma también la adecuada incorporación de los metales por el método de coprecipitación.

5.3.2. Actividad catalítica

La experimentación en este capítulo de la Tesis Doctoral se realizó de manera progresiva, eligiendo las condiciones y catalizadores de acuerdo con los resultados que se iban obteniendo, con el objeto de maximizar la conversión de carbono a líquido. Se han incluido únicamente los resultados promedio de actividad, pues no se observó una variación significativa en las variables durante las tres horas de experimentación.

Además de las variables globales de actividad ($\chi_{gli.}$, $CC_{liq.}$, $CC_{gas.}$) y la distribución a productos líquidos en términos de selectividad, se muestra el ratio de selectividad entre los dos productos líquidos de mayor interés, 1,2-PDO y etilenglicol (EG), para determinar qué condiciones operacionales favorecen en mayor medida la producción de uno u otro producto.

En primer lugar, se modificaron las condiciones operacionales (Condiciones 2), contrastando la actividad de los cuatro catalizadores elegidos con los resultados de las condiciones previamente estudiadas en el *Capítulo 4* (Condiciones 1). Considerando los resultados obtenidos, se eligieron uno o varios catalizadores de estudio para profundizar en la influencia de las variables operacionales.

Seguidamente, se estudió la influencia en la actividad catalítica y selectividad a productos líquidos del tiempo medio de contacto entre el lecho catalítico y la alimentación, variando para ello el volumen de lecho catalítico. Se emplearon para ello los catalizadores Ni10/CeO₂(500)_700 y NiCoAlMg, lo que permitió también obtener información acerca de la influencia de la acidez del sistema catalítico en las variables globales de operación.

Finalmente, se determinó la influencia de la temperatura y la presión en la actividad catalítica, proponiendo dos configuraciones óptimas que permitieron maximizar la producción de 1,2-PDO y etilenglicol.

5.3.2.1. Comparativa entre las condiciones de operación 1 y 2

En este primer apartado, se han modificado las condiciones de operación tal y como se ha mostrado previamente en la *Tabla 5.1*. En concreto, se ha aumentado la presión de 33 a 45 bar, disminuido la temperatura de 227 a 216 °C, aumentado la masa de catalizador de 1 a 3,5 g y la concentración de glicerina de la alimentación del 5 al 16 % en peso. De esta manera, además, el tiempo de contacto se ha visto aumentado para todos los catalizadores estudiados. Se mostrarán tanto los resultados globales promedio de actividad, como la selectividad a productos.

Los resultados globales y de selectividad a productos líquidos se muestran en las *Tabla 5.8* y *Tabla 5.9*, respectivamente.

En primer lugar, se observa que el catalizador NiCoAlMg en las condiciones 1 muestra un mayor valor de χ_{gli} que los catalizadores Ni/CeO₂, sin embargo, genera una mayor formación de productos gaseosos, haciendo que su CC_{liq} no sea superior a la de estos catalizadores.

Tabla 5.8. Resultados globales promedio de actividad para las condiciones 1 y 2

	Cond.	Ni10/CeO ₂ (500)_700	Ni10/CeO ₂ (700)_700	Ni20/CeO ₂ (500)_700	NiCoAlMg
χ_{gli} (%)	1	28,98	25,51	23,47	29,91
	2	65,96	62,93	63,74	64,74
CC _{liq} (%)	1	21,35	24,03	18,22	20,40
	2	55,98	53,81	58,25	57,66
CC _{gas} (%)	1	1,13	1,54	1,87	9,12
	2	0,38	0,25	0,34	2,03

Los valores de conversión de glicerina (χ_{gli}) y conversión de carbono a líquido (CC_{liq}) aumentan notablemente al modificar las condiciones de operación. No así la conversión de carbono a gas (CC_{gas}) que ha disminuido en todos los casos, siendo casi inexistente en el caso de los catalizadores de Ni/CeO₂ y poco significativa para el catalizador NiCoAlMg. Esto podría ser debido a que trabajar a menores temperaturas y mayores presiones en este proceso favorece la producción de líquidos y disminuye la de gases [21].

Para las nuevas condiciones operacionales (condiciones 2), todos los catalizadores muestran valores de χ_{gli} similares, variando entre 62,93 y 65,96 %. Así mismo, la CC_{liq} ha alcanzado también valores dentro del mismo rango para todos los catalizadores, variando entre 53,81 y 58,25 %. La CC_{gas} ha variado entre valores de 0,25 y 2,03 %, mostrando el mayor valor el catalizador NiCoAlMg.

Puede observarse, tal y como también ocurría en el *Capítulo 4*, que la suma de las conversiones de CC_{liq} y CC_{gas} difiere del valor de χ_{gli} . Esto puede ser debido a que haya parte del C que se transforma en CO₂ y quede disuelto en el medio acuoso y que no se ha detectado ni cuantificado con el micro-GC o bien, como ya se ha visto en el caso de los catalizadores Ni/CeO₂, que se deposite en la superficie de éstos en forma de carbonatos. Esto último no se ha observado en el caso del catalizador coprecipitado.

De acuerdo con los resultados mostrados en la *Tabla 5.9*, se observa que para las condiciones 1 el catalizador NiCoAlMg muestra una selectividad a 1,2-PDO y etilenglicol

superior a la de los catalizadores Ni/CeO₂. De acuerdo a los resultados del TPD-NH₃, el catalizador coprecipitado presenta una mayor acidez que los catalizadores soportados en CeO₂ y, de acuerdo con los resultados de CC_{gas} mostrados previamente, forma una mayor cantidad de gases. Esto favorecería la deshidratación de glicerina para formar acetol, que sería posteriormente hidrogenado por el H₂ formado *in-situ* a partir de la reacción de reformado para formar 1,2-PDO.

Tabla 5.9. Resultados promedio de selectividad a líquidos para las condiciones 1 y 2

S _A (%)	Cn.	Ni10/CeO ₂ (500)_700	Ni10/CeO ₂ (700)_700	Ni20/CeO ₂ (500)_700	NiCoAlMg
1,2-PDO	1	32,89	23,10	40,74	46,74
	2	30,49	28,38	31,70	29,90
Acetol	1	44,20	58,83	33,08	21,72
	2	53,65	56,39	52,30	46,19
Acetona	1	0,54	0,82	0,47	0,46
	2	0,49	0,36	0,29	0,44
EG	1	6,29	4,49	8,38	23,45
	2	4,68	5,14	4,99	6,99
EtOH	1	12,35	11,60	13,75	2,47
	2	8,85	7,04	8,24	14,90
Ác. acético	1	3,05	-	2,81	4,39
	2	1,27	1,76	-	0,83
MeOH	1	0,68	1,16	0,77	0,74
	2	0,71	0,93	1,42	0,75
Ratio 1,2-PDO/EG	1	5,23	5,14	4,86	1,99
	2	6,51	5,52	6,35	4,29

Cuando se trabaja bajo las condiciones 2, la selectividad a 1,2-PDO se ve disminuida en el caso de todos los catalizadores salvo el Ni10/CeO₂(700)_700, que aumenta en cinco puntos su valor. Esta diferencia es especialmente notable para los catalizadores con mayor contenido en Ni, el Ni20/CeO₂(500)_700 y el NiCoAlMg. Esta disminución podría deberse, como se ha comentado previamente, a que estas condiciones de operación conllevan una menor producción de productos gaseosos y, por tanto, de H₂, molécula necesaria para la reacción de hidrogenólisis de acetol para formar 1,2-PDO. Así mismo, en todos ellos se ha producido acetona, pero presenta un valor de selectividad muy bajo.

Puede observarse que todos los catalizadores, salvo el catalizador Ni10/CeO₂(700)_700, muestran una disminución de la selectividad a etilenglicol de las condiciones 1 a las condiciones 2. Esta disminución dependería de las condiciones de operación, pero también se vería afectada por las propiedades de los catalizadores empleados. La ruta de reacción seguida para la obtención del etilenglicol se ve muy influenciada tanto por la acidez, como por la función metálica del catalizador. Las diferencias entre valores de selectividad para las condiciones 1 y 2 se verían más acentuadas para aquellos catalizadores que presentan un mayor contenido metálico superficial, siendo especialmente notable en el catalizador coprecipitado NiCoAlMg.

Esto mismo ocurre también en la selectividad a ácido acético, que se ha visto disminuida, llegando al punto de no producirse este compuesto para el catalizador de Ni/CeO₂

con el 20 % en peso de Ni. En cambio, la producción de ácido acético para el catalizador Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ aumenta. Por otra parte, las variaciones en la selectividad a metanol son poco significativas, salvo para el catalizador Ni20/CeO₂(500)₇₀₀ que duplica su valor, si bien sigue manteniéndose en rangos de selectividad muy bajos. El hecho de que el catalizador Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ aumente su selectividades a 1,2-PDO y etilenglicol, fundamentalmente, podría indicar que el cambio de condiciones operacionales favorece la cinética de reacción del proceso para este catalizador, en el caso de ambas rutas de reacción.

El etanol puede producirse a través de las dos rutas de reacción, tanto a partir de la ruta del acetol, como de la ruta del etilenglicol (*Figura 2.9* del *Capítulo 2*). Por tanto, es difícil establecer tendencias, por lo que se va a estudiar su variación en último lugar. Para los catalizadores Ni/CeO₂ el valor de selectividad a etanol disminuye entre 3,5 y 5 puntos porcentuales al cambiar de las condiciones 1 a las condiciones 2. Para los catalizadores Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ y Ni20/CeO₂(500)₇₀₀, se observa que descienden también las selectividades a etilenglicol y a ácido acético, además de la de etanol, por lo que se está fomentando la ruta del acetol en mayor medida. El catalizador Ni10/CeO₂(700)₇₀₀ disminuye también su selectividad a etanol, sin embargo, aumenta la de etilenglicol y la de ácido acético.

Por otro lado, el catalizador coprecipitado aumenta significativamente la selectividad a etanol al trabajar en las condiciones 2, si bien la selectividad a etilenglicol disminuye. Es posible que al presentar un mayor contenido en Ni y mayor acidez, se vea especialmente favorecida la reacción de hidrogenación/deshidratación que se produce para formar etanol a partir del etilenglicol. De esta manera, el etilenglicol formado y presente en el medio acuoso reaccionaría para formar este compuesto de manera más selectiva que el ácido acético.

Si se observa el ratio de selectividades 1,2-PDO/EG, puede observarse que globalmente un cambio de las condiciones 1 a las 2, supone una producción más selectiva del 1,2-PDO, compuesto que resulta de mayor interés que el etilenglicol. Este cambio es más relevante para el catalizador coprecipitado que para los catalizadores Ni/CeO₂.

En base a estos resultados, se puede observar que existe un cambio notable de actividad en términos globales al modificar las condiciones operacionales. Esto también se ve reflejado en los rendimientos, mostrándose en la *Tabla 5.10* y *Figura 5.6* los resultados correspondientes a los productos mayoritarios: 1,2-PDO, acetol, etilenglicol y etanol.

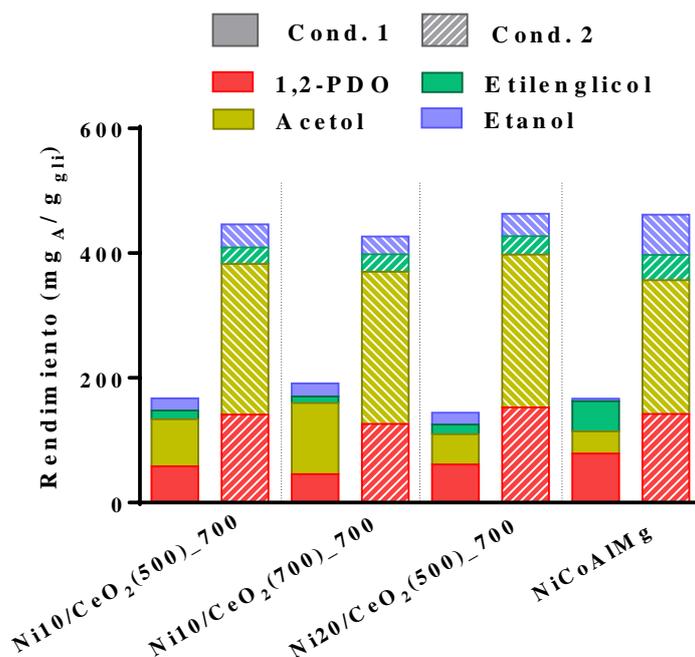
Tabla 5.10. Rendimientos a productos líquidos mayoritarios para las condiciones 1 y 2

Rto _A (mg _A /g _{gli})	Cn.	Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	Ni10/CeO ₂ (700) ₇₀₀	Ni20/CeO ₂ (500) ₇₀₀	NiCoAlMg
1,2-PDO	1	58,01	45,86	61,32	78,77
	2	141,00	126,15	152,54	142,42
Acetol	1	75,90	113,71	48,48	35,64
	2	241,57	244,07	245,04	214,22
EG	1	13,59	10,92	15,45	48,41
	2	26,51	27,99	29,42	40,79
EtOH	1	19,81	20,94	18,82	3,79
	2	37,22	28,46	36,06	64,55

Condiciones 1: 33 bar, 227 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 1 g_{cat}+1g_{arena}

Condiciones 2: 45 bar, 216 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 21,0$, 16 % peso glicerina, 3,5 g_{cat} + 1g_{arena}

Modificar las condiciones experimentales de la 1 a la 2 supone un claro aumento en el rendimiento a productos líquidos. El rendimiento a 1,2-PDO ve duplicado su valor en todos los casos, mientras que el acetol presenta el incremento de rendimiento más notable, lo que podría ser debido a que la producción de H_2 *in situ* no es suficiente para continuar hidrogenando la molécula de acetol a 1,2-PDO. Los valores de rendimiento a etilenglicol aumentan en todos los catalizadores Ni/CeO₂, mientras que para el catalizador coprecipitado el rendimiento a este compuesto disminuye discretamente. El rendimiento a etanol aumenta en todos los casos, especialmente cuando se emplea el catalizador NiCoAlMg.



Condiciones 1: 33 bar, 227 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 1 g_{cat} + 1 g_{arena}
 Condiciones 2: 45 bar, 216 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 21,0$, 16 % peso glicerina, 3,5 g_{cat} + 1 g_{arena}

Figura 5.6. Rendimientos a productos líquidos mayoritarios para las condiciones 1 y 2

Considerando estos resultados, se aprecia que aquellos catalizadores con mayor contenido metálico (Ni20/CeO₂(500)₇₀₀ y NiCoAlMg) son los que presentan mayor rendimiento a productos líquidos, aunque no existen diferencias destacables entre los cuatro catalizadores estudiados. La producción de 1,2-PDO es similar para todos los casos, si bien la de etilenglicol y etanol es ligeramente superior para el catalizador coprecipitado.

5.3.2.2. Influencia del volumen de lecho catalítico

Con el objetivo de maximizar la producción de líquidos valiosos, se ha estudiado la influencia del volumen de lecho catalítico. Para ello, se han utilizado unas mismas condiciones operacionales (227 °C, 33 bar, 5 % en peso de glicerina en la alimentación y un ratio W_{cat}/\dot{m}_{gli} de 19,7 g_{cat}·min/g_{gli}) y se ha modificado el lecho catalítico. El volumen de lecho se varió manteniendo constante la masa de catalizador (1 g) y modificando las cantidades de arena (entre 1 y 7 g), empleando para ambos sólidos el mismo rango de diámetro de partícula (160 – 315

µm). Se ha utilizado para ello el catalizador NiCoAlMg y también en un caso aislado el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700.

A lo largo de este apartado, para identificar cada uno de los experimentos realizados, se hará referencia a la masa total de lecho catalítico, que incluye el catalizador y la arena. Al emplear la misma masa de catalizador y modificar la masa total del lecho catalítico se varía la longitud de dicho lecho y, por tanto, su volumen. Así, para el estudio comparativo, se emplearon cuatro masas de lecho diferentes: 2 g (condiciones 1), 3,5 g (condiciones 3), 6 g (condiciones 4) y 8 g (condiciones 5). Las condiciones de operación completas se encuentran en la *Tabla 5.1*, mostrada con anterioridad.

La modificación del volumen del lecho catalítico implica una variación en la hidrodinámica del reactor. Para poder entender bien este comportamiento, se van a considerar trabajos donde se ha estudiado con detalle los efectos de la dilución de lecho en reactores de columna tipo *packed-bubble*, así como su comportamiento hidrodinámico. Si bien la tipología de reactor no es exactamente la misma, operativamente tienen muchas similitudes. Los reactores de columna tipo *packed-bubble* son reactores en los que las corrientes de líquido y gas circulan en el mismo sentido ascendente, a través de un lecho de partículas sólidas. En nuestro sistema experimental, se tiene una corriente de líquido ascendente que, además, es muy superior a la corriente de gas (también ascendente), puesto que ésta depende de la formación de productos gaseosos durante el experimento.

Los reactores de lecho fijo en procesos de catálisis heterogénea, pese a ser empleados ampliamente, presentan una serie de inconvenientes operativos que hay que considerar, como limitaciones en la mezcla axial y radial, una baja eficiencia en la humectación del lecho catalítico, baja transferencia de materia en los centros activos por formación de películas de líquido en la superficie del catalizador que actúan como barrera, o restricciones en la transferencia de calor. Además, la distribución del flujo a través del lecho catalítico es también una función de las propiedades del fluido, la velocidad del líquido y del gas, así como el tamaño de partícula, la longitud y el diámetro de lecho, o el procedimiento de empaquetado del lecho [22]. El uso de un reactor de flujo ascendente presenta la ventaja de que muestra una mejor humectabilidad del lecho y al diluir el lecho catalítico, además, se provee de puntos de contacto adicionales con el material sobre el que fluye el líquido, eliminando la posibilidad de que exista canalización del líquido (*Figura 5.7*).

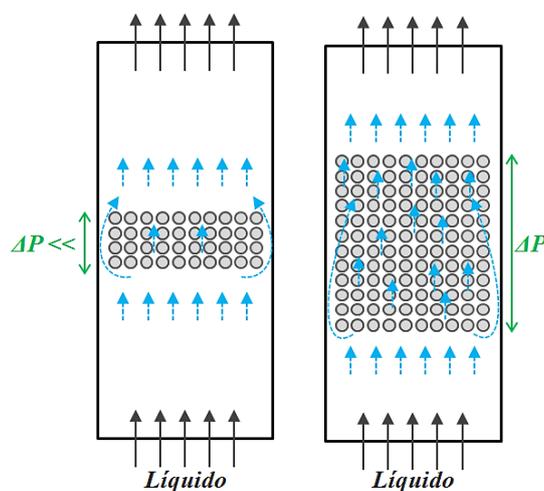


Figura 5.7. Esquema de distribución de flujo ascendente para dos configuraciones de lecho diferentes

No obstante, pese a que aumentar el volumen de lecho por dilución minimiza también el efecto pared y la dispersión axial en el reactor [9], la pérdida de carga se vería aumentada, tal y como dicta la ecuación de Ergun (Ec. 5.2). No obstante, para el caso de este sistema experimental a escala de laboratorio no debería suponer una variación de presión muy relevante para cualquiera de las configuraciones de lecho. Así mismo, un mayor volumen de lecho implicaría un mayor perfil de temperaturas, pudiendo suponer un efecto notable en la actividad catalítica.

$$\frac{-\Delta P}{L} = \frac{150 \cdot \mu_f \cdot v_0 \cdot (1-\epsilon)^2}{d_p^2 \cdot \epsilon^3} + \frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot v_0^2 \cdot (1-\epsilon)}{d_p \cdot \epsilon^3} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde:

$-\Delta P$: caída de presión o pérdida de carga (Pa)

L: longitud del reactor o lecho catalítico (m)

μ_f : viscosidad del fluido (Pa·s)

v_0 : velocidad del fluido (m/s)

ϵ : porosidad (adimensional)

d_p : diámetro de partícula (m)

ρ_f : densidad del fluido (kg/m³)

Debido a la configuración de la instalación experimental no es posible determinar la pérdida de carga real. No obstante, sí se puede calcular teóricamente la pérdida de carga total como la suma del peso de la columna de líquido y la debida a las interacciones gas-líquido-sólido, calculadas estas últimas a partir de la ecuación de Ergun.

Considerando la altura de lecho catalítico para las condiciones 1 (1,85 cm), se ha obtenido una presión por columna de líquido de 151 Pa y una pérdida de carga por Ergun de 2187 Pa, lo que haría un total de 2338 Pa de pérdida de carga total, es decir, 0,023 bar.

Donde,

$$\mu_{f(500K)} = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$$

$$v_0 = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ (m/s)}$$

ϵ : se ha considerado 0,72

$$\rho_{f(500K, 26 \text{ bar})} = 831,31 \text{ (kg/cm}^3\text{)}$$

$$d_p = 224,5 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}$$

De acuerdo con la literatura, además, el uso de un lecho diluido permitiría mostrar el “verdadero” comportamiento cinético del proceso, llamado más específicamente “velocidad aparente”. Es decir, la velocidad de reacción enmascarada por resistencias al transporte externo y efectos hidrodinámicos, que no estarían contemplados inicialmente. Por tanto, el uso de material inerte permitiría desacoplar la hidrodinámica y la cinética aparente bajo unas condiciones de distribución de líquido ideales [21].

Se van a aplicar los criterios de Weisz-Prater y Mears para conocer si son despreciables los efectos de la difusión interna y externa, respectivamente.

El criterio de Weisz-Prater [23] establece:

$$C_{WP} = \frac{-r'_{A(\text{obs})} \cdot \rho_C \cdot R^2}{D_e \cdot C_{AS}} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde,

- $r'_{A(\text{obs})}$: velocidad de reacción medida, expresada en $\text{mol}_{\text{gli}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
- ρ_C : densidad de partícula de catalizador (kg/m^3)
- R: radio del pellet (m)
- D_e : difusión efectiva (m^2/s)
- C_{AS} : concentración del reactivo en la superficie de la partícula (kmol/m^3)

Si $C_{WP} \ll 1$, no hay limitaciones difusionales y, por tanto, no existe gradiente de concentración en el pellet. Por el contrario, si $C_{WP} \gg 1$, entonces la reacción está limitada seriamente por la difusión interna.

Dado que la formación de gases es muy pequeña, se puede considerar el proceso como heterogéneo líquido-sólido. Para el experimento con el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ empleando las condiciones 1 (227 °C, 33 bar, 1 g_{cat} + 1 g_{arena}, 5 % peso de glicerina, $W_{\text{cat}}/\dot{m}_{\text{gli}} = 19,7 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{g}_{\text{gli}}$, caudal 1 ml/min), cuyos datos son:

$$\begin{aligned} -r'_{A(\text{obs})} &= 2,625 \cdot 10^{-6} \text{ (mol}_{\text{gli}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}) \\ \rho_C &= 2000 \text{ (kg}/\text{m}^3) \\ R &= 112,25 \cdot 10^{-6} \text{ (m)} \\ D_e &= 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s}) \\ C_{AS} &= 0,4518 \text{ (kmol}/\text{m}^3) \end{aligned}$$

Se obtiene que $C_{WP} = 0,077 < 1$, lo que indicaría que se pueden considerar despreciables las limitaciones difusionales a la difusión interna.

El criterio de Mears [23] para la difusión externa establece lo siguiente para considerar los efectos de la transferencia de masa externa despreciables:

$$C_M = \frac{-r'_A \cdot \rho_B \cdot R \cdot n}{k_C \cdot C_{Ab}} < 0,15 \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde,

- r'_A : velocidad de reacción medida ($\text{kmol}_{\text{gli}}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$)
- ρ_B : densidad de lecho de catalizador (kg/m^3)
- R: radio de la partícula de catalizador (m)
- n: orden de reacción
- k_C : coeficiente de transferencia de materia (m/s)
- C_{Ab} : concentración en el seno del fluido (kmol/m^3)

Considerando el experimento anterior y la correlación para el cálculo del valor de k_c [24]:

$$\begin{aligned} r'_A &= 2,625 \cdot 10^{-6} \text{ (kmol}_{\text{gli}}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}) \\ \rho_B &= 1425 \text{ (kg}/\text{m}^3) \\ R &= 112,25 \cdot 10^{-6} \text{ (m)} \\ n &= 1 \\ k_C &= 3,196 \cdot 10^{-4} \text{ (m/s)} \\ C_{Ab} &= 0,4518 \text{ fluido (kmol}/\text{m}^3) \end{aligned}$$

Se obtiene que $C_M = 0,00204$, valor inferior a 0,15. Por tanto, estos cálculos indicarían que los efectos de la transferencia de materia externa pueden ser despreciables y que la etapa controlante en la cinética heterogénea es la etapa de la cinética química intrínseca.

En la *Tabla 5.11* se muestran los resultados globales promedio para este apartado. Los resultados obtenidos empleando el catalizador Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ al aumentar la longitud del lecho y, por tanto, el tiempo medio de contacto, desde 1,08 (condiciones 1) hasta 3,02 min (condiciones 4), muestran un aumento de los valores de χ_{gli} . La misma tendencia se observa para el catalizador NiCoAlMg desde 1,18 min (condiciones 1) hasta 2,04 min (condiciones 3), aunque al aumentar posteriormente el tiempo de contacto, no se produce un aumento en la conversión de glicerina. No obstante, los valores de χ_{gli} obtenidos para tiempos de contactos superiores a 2 min siguen siendo mayores que los obtenidos para las condiciones iniciales (condiciones 1).

El aumento de la conversión de glicerina al aumentar la longitud del lecho desde las condiciones 1 a 3 podría explicarse en base a una mayor aproximación del comportamiento de flujo a un flujo pistón ideal. Un menor volumen de lecho (condiciones 1) presentaría desviaciones del comportamiento ideal del flujo pistón por la aparición de perfiles de velocidad y de dispersión axial, que afectarían a la distribución de los tiempos de residencia del fluido y a la eficiencia del contacto entre la alimentación y el catalizador. Esto haría disminuir la conversión frente a volúmenes de lecho superiores (condiciones 3), que se aproximarían en mayor medida la idealidad del flujo pistón.

Tabla 5.11. Resultados globales promedio de actividad para las condiciones 1, 3, 4 y 5

Catalizador	Cond.	Masa lecho catalítico (g)	$\bar{t}_{\text{contacto}}$ (min)	χ_{gli} (%)	CC _{liq} (%)	CC _{gas} (%)
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	1	2	1,08	28,98	21,35	1,13
NiCoAlMg			1,18	29,91	20,40	6,05
NiCoAlMg	3	3,5	2,04	75,76	68,11	9,26
Ni10/CeO ₂ (500) ₇₀₀	4	6	3,02	65,26	62,39	0,92
NiCoAlMg			3,22	73,81	66,64	5,87
NiCoAlMg	5	8	4,32	68,96	64,37	2,43

Dado que los efectos asociados a la pérdida de carga se han considerado poco significativos, la disminución en los valores de χ_{gli} correspondientes al catalizador NiCoAlMg para tiempos de contacto superiores a 3,5 min sería debida a otros factores.

La velocidad del gas, el tamaño y forma de las partículas sólidas, así como el diámetro y longitud de lecho, son parámetros importantes que afectan a los perfiles de temperatura, pudiendo generar tanto perfiles axiales como radiales [25-28]. Dado que el único parámetro que se ha modificado en este caso es la longitud de lecho, variando así el tiempo medio de contacto, podría ser posible que los efectos negativos en la conversión que se han observado a partir de una determinada longitud de lecho estén asociados a la aparición de perfiles de temperatura que afecten a la transferencia de calor y energía del proceso.

Al mismo tiempo, en base a lo propuesto en el *Capítulo 4*, la acidez del catalizador presenta un papel clave, especialmente en la reacciones de deshidratación de glicerina para la

formación de acetol. La función metálica del catalizador es también crítica para permitir disociar el hidrógeno en la superficie del catalizador para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación necesarias para la formación de 1,2-PDO. Así mismo, también es fundamental para producir la ruptura del enlace C-C para la formación de etilenglicol. En base a estas consideraciones, para las condiciones 4 puede observarse que el catalizador coprecipitado es más activo y presenta mayores valores de conversión de carbono a líquido y a gas debido a su mayor acidez y su mayor contenido metálico.

Los valores de selectividad a productos líquidos se muestran en la *Tabla 5.12*. Si se comparan primeramente los dos catalizadores estudiados, las diferencias en la distribución a productos líquidos son notables y se acrecientan al aumentar la masa de lecho catalítico. Esto indicaría que la modificación del tiempo medio de contacto para los catalizadores estudiados en este caso, no enmascara a las propiedades ácidas de los catalizadores, que siguen siendo determinantes en la ruta de reacción.

Para los experimentos en los que se han empleado el catalizador NiCoAlMg y 2 g de lecho catalítico (condiciones 1), se obtiene los valores más elevados de selectividad a 1,2-PDO, que disminuye progresivamente con el aumento de la masa de lecho. Si se observan los valores de selectividad del etilenglicol del catalizador coprecipitado, se aprecia que existe un descenso entre las condiciones 1 y 3, para mantenerse posteriormente estable para valores de lecho superiores. Nuevamente, es posible que esto sea debido a la posterior reacción del etilenglicol para formar etanol ya que, como se ha comentado anteriormente, éste último puede formarse a través de las dos rutas principales de reacción.

Tabla 5.12. Resultados promedio de selectividad a líquidos para la influencia del volumen de lecho catalítico

Cn.	m _{lecho} (g)	t _{cont} (min)	Selectividad (%)							Ratio
Catalizador NiCoAlMg										
			1,2-PDO	Acetol	Acetona	EG	EtOH	Á. Acét.	MeOH	1,2-PDO /EG
1	2	1,18	46,74	21,72	0,46	23,45	2,47	4,39	0,74	1,99
3	3,5	2,04	44,45	16,26	0,30	19,65	17,91	-	1,42	2,26
4	6	3,22	39,02	22,31	0,61	16,82	17,03	-	4,11	2,32
5	8	4,32	31,43	31,60	0,49	16,95	18,07	-	1,46	1,85
Catalizador Ni10/CeO₂(500)_700										
			1,2-PDO	Acetol	Acetona	EG	EtOH	Á. Acét.	MeOH	1,2-PDO /EG
1	2	1,08	32,89	44,20	0,54	6,29	12,35	3,05	0,68	5,23
4	6	3,02	13,55	62,03	0,57	9,73	13,14	-	0,99	1,39

Así mismo, la formación de ácido acético se ve favorecida para tiempos de contacto menores, pues solo se ha obtenido en pequeñas cantidades bajo las condiciones 1 de experimento. Así mismo, existe también formación de metanol en pequeñas cantidades. Su valor es más notable para 6 g de lecho catalítico (condiciones 4), tal vez debido a que el etilenglicol reaccione para formar metanol en lugar de etanol. Si bien el ratio 1,2-PDO/EG no cambia de manera significativa con la variación del volumen de lecho, se obtiene un máximo para una masa de lecho catalítico de 6 g.

El catalizador Ni10/CeO₂(500)_700 muestra una tendencia diferente. Aumentar la masa de lecho desde 2 a 6 g muestra una disminución notable en la selectividad a 1,2-PDO, sin embargo, dicha disminución es en beneficio de la selectividad del acetol. Dado que, además, la selectividad a etanol no se ve significativamente afectada por el aumento del tiempo de contacto, todo parece indicar que en el caso de este catalizador, la cinética de reacción del 1,2-PDO para formar etanol no se ve afectada. Además, la selectividad a etilenglicol se ve ligeramente aumentada, posiblemente en detrimento de la formación de ácido acético, que se inhibe para masas de lecho catalítico superiores.

Las tendencias observadas para los valores de selectividad también se ven reflejadas en los valores de rendimiento a los diferentes productos, como se muestra en la *Tabla 5.13* y *Figura 5.8* para los productos mayoritarios.

Tabla 5.13. Rendimientos a productos líquidos mayoritarios para diferentes masas de lecho catalítico

Rto _A (mg _A /g _{gli})	Catalizador	Cond 1 (2 g lecho)	Cond 3 (3,5 g lecho)	Cond 4 (6 g lecho)	Cond 5 (8 g lecho)
1,2-PDO	Ni10/CeO ₂ (500)_700	58,01		69,84	
	NiCoAlMg	78,77	250,10	214,81	167,13
Acetol	Ni10/CeO ₂ (500)_700	75,90		311,29	
	NiCoAlMg	35,64	89,08	111,96	163,61
EG	Ni10/CeO ₂ (500)_700	13,59		61,43	
	NiCoAlMg	48,41	135,44	113,43	110,42
EtOH	Ni10/CeO ₂ (500)_700	19,81		61,59	
	NiCoAlMg	3,79	91,65	85,26	87,39

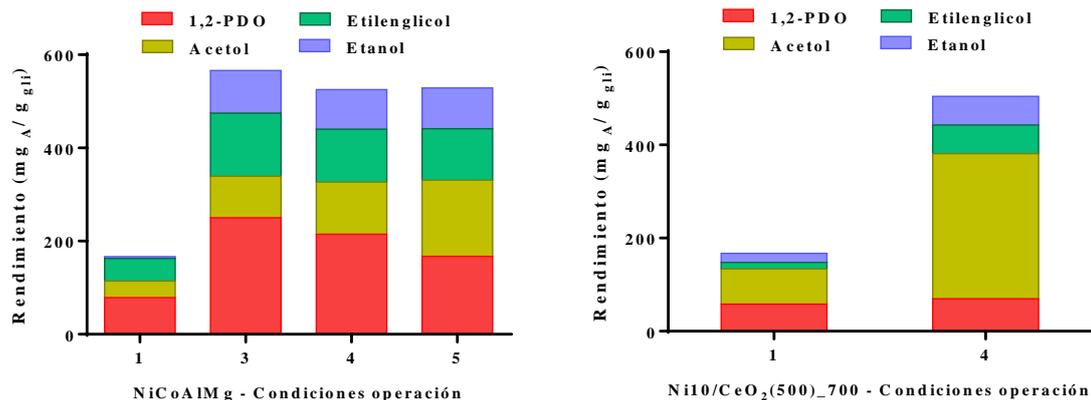
Todas: 33 bar, 227 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina

Condiciones 1: 1 g_{cat}+1 g_{arena}; Condiciones 3: 1 g_{cat}+2,5 g_{arena}; Condiciones 4: 1 g_{cat}+5 g_{arena};

Condiciones 5: 1 g_{cat}+7 g_{arena}

Incrementar la masa de lecho catalítico cuando se emplea el catalizador NiCoAlMg, desde las condiciones 1 a las 3, permite aumentar el rendimiento a líquidos, incrementando notablemente los rendimientos a 1,2-PDO, etilenglicol y etanol, en particular. Para masas de lechos superiores a las empleadas en las condiciones 3 (3,5 g) se observa una disminución progresiva del rendimiento a 1,2-PDO y el correspondiente aumento del rendimiento a acetol. Los rendimientos a etilenglicol y etanol presentan una disminución de las condiciones 3 a las 4, pero se mantiene posteriormente prácticamente invariable.

El catalizador Ni10/CeO₂(500)_700, cuyo comportamiento catalítico se estudió para las condiciones 1 y 4, presenta una tendencia de rendimientos muy diferente. Al modificar las condiciones de la 1 a la 4, la formación de 1,2-PDO aumenta pero de manera poco significativa, mientras que el acetol presenta un aumento de rendimiento muy superior. Esto, en línea con los resultados de selectividad, estaría indicando que pese a que la ruta del 1,2-PDO es la predominante, no hay suficiente H₂ en el medio para la hidrogenación del acetol, que es el producto mayoritario de reacción. Los rendimientos a etilenglicol y etanol presentan también valores similares, siendo superiores a los obtenidos en las condiciones 1.



Todas: 33 bar, 227 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina

Condiciones 1: 1 g_{cat}+1g_{arena}; Condiciones 3: 1 g_{cat}+2,5g_{arena}; Condiciones 4: 1 g_{cat}+5 g_{arena};

Condiciones 5: 1 g_{cat}+7 g_{arena}

Figura 5.8. Rendimientos a productos líquidos mayoritarios para diferentes masas de lecho catalítico

5.3.2.3. Influencia de otras variables de operación: temperatura y presión

Para el estudio de la influencia de la temperatura y presión de operación, se ha trabajado con las condiciones 2 como base (216 °C, 45 bar de presión, 16 % peso de glicerina en la alimentación y 3,5 g de catalizador, con una masa total de lecho de 4,5 g), aumentando la temperatura de operación a 236 °C y manteniendo el resto de variables de las condiciones base (condiciones 6) y aumentando la presión de operación hasta 50 bar (condiciones 7), manteniendo el resto de las condiciones base.

Además, se mostrarán dos posibles configuraciones óptimas experimentales, denominadas condiciones 5 y 8, que han permitido maximizar la producción de líquidos empleando el catalizador NiCoAlMg. En las condiciones 5 se trabajó a 33 bar y 227 °C, mientras que en las condiciones 8, a 45 bar y 216 °C. En ambos casos, se mantuvieron los mismos valores de masa de lecho (8 g), contenido de glicerina (5 % peso) y masa de catalizador (1 g).

En las Tablas 5.14 y 5.15 se muestran los resultados de actividad global promedio y de selectividad a productos líquidos, respectivamente. Puede observarse que un aumento de temperatura de 20 °C (condiciones 2 y 6) no supone una variación muy relevante de actividad global, incrementándose su valor desde 64,74 a 65,92 %. La CC_{liq} se ve ligeramente disminuida, presentando una variación de unos dos puntos porcentuales. En consecuencia, la CC_{gas} aumenta desde 2,03 a 4,93 %. Puede apreciarse, como ya se observó con anterioridad para los catalizadores Ni/CeO₂, la diferencia existente entre los valores de conversión global y la suma de las conversiones de carbono a líquido y a gas. Dado que el catalizador NiCoAlMg produce más gases que los de Ni/CeO₂, tal vez se tenga también carbono disuelto en el medio acuoso.

Como ya se ha comentado anteriormente, generalmente un aumento de temperatura supone un aumento en la producción de gases, lo que se vería corroborado tímidamente en estos

resultados, donde la conversión de carbono a productos gaseosos se ve levemente favorecida en detrimento de la conversión a productos líquidos.

Tabla 5.14. Resultados globales promedio de actividad modificando condiciones de presión y temperatura para el catalizador NiCoAlMg

Cond.	m _{lecho} (g)	P (bar)	T (°C)	α_{gli} (%)	CC _{liq} (%)	CC _{gas} (%)
2	4,5	45	216	64,74	57,66	2,03
5	8	33	227	68,96	64,37	2,43
6	4,5	45	236	65,92	55,17	4,93
7	4,5	50	216	65,25	59,03	1,91
8	8	45	216	69,11	67,83	3,03

Por otro lado, se observa que al aumentar la presión de trabajo (condiciones 2 y 7), la conversión global de glicerina y la conversión de carbono a líquido se ven ligeramente aumentadas. La conversión de carbono a gas, si bien sigue manteniéndose en valores muy bajos, sufre un ligero descenso tras al aumento de presión de operación.

Pese a que no existen diferencias notables al aumentar la temperatura de reacción (condiciones 2 y 6) en términos de resultados globales, sí hay un cambio destacable en cuanto a la distribución de productos líquidos. Un aumento de temperatura supone un descenso notable de selectividad a acetol, disminuyendo casi 16 puntos porcentuales. En cambio, la selectividad a 1,2-PDO se ve proporcionalmente aumentada. Esto estaría en línea con el hecho de que una mayor temperatura de operación implica una mayor producción de gases y, por tanto, de H₂, responsable directo de la formación de 1,2-PDO.

Tabla 5.15. Resultados promedio de selectividad de actividad modificando condiciones de presión y temperatura para el catalizador NiCoAlMg

Cn.	P (bar)	T (°C)	Selectividad (%)							Ratio
			1,2-PDO	Acetol	Acetona	EG	EtOH	Á. Acét.	MeOH	1,2-PDO /EG
2	45	216	29,90	46,19	0,44	6,99	14,90	0,83	0,75	4,28
5	33	227	31,43	31,60	0,49	16,95	18,07	-	1,46	1,85
6	45	236	42,39	29,84	0,39	7,49	18,42	0,55	0,92	5,66
7	50	216	37,02	39,76	0,37	6,56	14,99	0,51	0,80	5,64
8	45	216	42,88	27,47	0,31	10,33	17,70	-	1,31	4,15

Por otra parte, en ambas condiciones se producen acetona y ácido acético de una manera muy discreta y sin grandes diferencias. A su vez, el etilenglicol aumentara también su selectividad aunque en menor medida. Así mismo, éste puede formar metanol por sucesiva deshidrogenación/descarbonilación. Al aumentar la temperatura de operación, la selectividad a metanol aumenta, si bien se trata de valores y diferencias poco significativas. Aumentar la temperatura de operación implica también un aumento en la selectividad a etanol de algo más de tres puntos porcentuales.

Al aumentar la presión de operación (condiciones 2 y 7), las selectividades a los diferentes productos líquidos sí que sufren variaciones más significativas, especialmente los

compuestos correspondientes a la ruta del acetol. De esta manera, un aumento de presión de 45 a 50 bar supone un aumento en la selectividad a 1,2-PDO de aproximadamente 7 puntos porcentuales. Esta variación, como es de esperar, también se ve reflejada en la selectividad a acetol, que disminuye en más de 6 puntos porcentuales. Así mismo, la selectividad a acetona sufre un ligero descenso, si bien se trata de valores muy bajos y diferencias poco significativas.

Por otro lado, en la ruta del etilenglicol no parecen apreciarse variaciones relevantes en las selectividades. La selectividad a etilenglicol disminuye de 6,99 a 6,56 %, mientras que la de etanol no varía prácticamente. De esta manera, el ratio 1,2-PDO/EG aumenta al aumentar la presión de operación.

Finalmente, se seleccionaron dos condiciones de operación que permitieran maximizar la CC_{liq} , eligiendo para ello temperaturas moderadas, presiones elevadas y una masa de lecho catalítico alta, utilizando sólo 1 g de catalizador. De acuerdo con los resultados, se observa que la conversión de glicerina no varía prácticamente al pasar de las condiciones 5 a las 8. La conversión de carbono a líquido se ve ligeramente aumentada, así como la conversión de carbono a gas. Por otra parte, la selectividad a 1,2-PDO sí se ve destacablemente mejorada al trabajar en las condiciones 8, disminuyendo así la selectividad a acetol. La producción de acetona y metanol son mínimas, especialmente para esta primera. Es especialmente destacable el aumento del ratio 1,2-PDO/EG si se comparan estas condiciones experimentales con las condiciones 5.

Nuevamente, las tendencias observadas en los rendimientos son similares a las presentadas previamente para las selectividades (Tabla 5.16).

Tabla 5.16. Rendimientos a productos líquidos mayoritarios para diferentes condiciones de T y P empleando el catalizador NiCoAlMg

Cn.	P (bar)	T (°C)	Rendimiento _A (mg _A /g _{gli})			
			1,2-PDO	Acetol	EG	EtOH
2	45	216	142,42	214,22	40,79	64,55
5	33	227	167,13	163,61	110,42	87,39
6	45	236	193,19	132,42	41,82	76,35
7	50	216	180,52	188,78	39,19	66,48
8	45	216	240,27	149,87	70,91	90,20

Condiciones 2: $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 21,0$, 16 % peso glicerina, 3,5 $g_{cat}+1 g_{arena}$

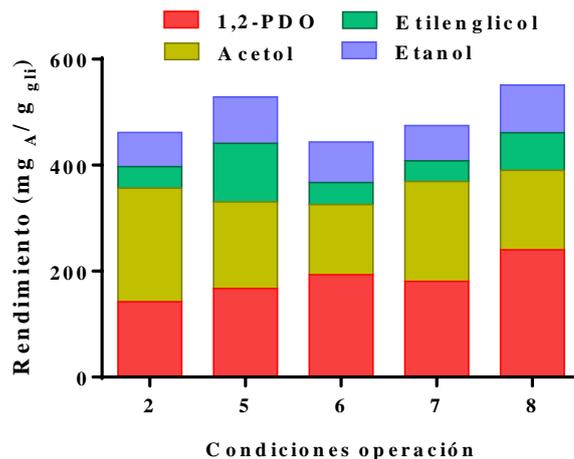
Condiciones 5: $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 1 $g_{cat}+7 g_{arena}$

Condiciones 6: $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 3,5 $g_{cat}+1 g_{arena}$

Condiciones 7: $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 21,0$, 16 % peso glicerina, 3,5 $g_{cat}+1 g_{arena}$

Condiciones 8: $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 1 $g_{cat}+7 g_{arena}$

Aumentar la temperatura de reacción (de condiciones 2 a 6) no presenta una influencia significativa en la producción total de líquidos. No obstante, sí supone un aumento en la producción de 1,2-PDO y etanol, aunque se trata de variaciones poco destacables. El rendimiento a etilenglicol se mantiene invariable, mientras que el acetol disminuye proporcionalmente a la cantidad de 1,2-PDO formado.



Condiciones 2: 45 bar, 216 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 21,0$, 16 % peso glicerina, 3,5 $g_{cat}+1g_{arena}$

Condiciones 5: 33 bar, 227 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 1 $g_{cat}+7 g_{arena}$

Condiciones 6: 45 bar, 236 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 3,5 $g_{cat}+1 g_{arena}$

Condiciones 7: 50 bar, 216 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 21,0$, 16 % peso glicerina, 3,5 $g_{cat}+1 g_{arena}$

Condiciones 8: 45 bar, 216 °C, $W_{cat}/\dot{m}_{gli} = 19,7$, 5 % peso glicerina, 1 $g_{cat}+7 g_{arena}$

Figura 5.9. Rendimientos a productos líquidos mayoritarios para diferentes condiciones de T y P empleando el catalizador NiCoAlMg

Cuando se incrementa la presión de trabajo (de condiciones 2 a 7) la producción de líquidos aumenta de una manera poco notable, presentando un pequeño aumento en el rendimiento a 1,2-PDO y disminución a acetol. Los rendimientos a etilenglicol y etanol no presentan variaciones significativas.

Por último, las condiciones de operación optimizadas, 5 y 8, presentan la mayor producción de líquidos de las condiciones estudiadas en este apartado. Las condiciones 8 permiten obtener un mayor rendimiento a 1,2-PDO que las condiciones 5 y rendimientos similares a etanol. La formación de etilenglicol, en cambio, se ve más favorecida al trabajar en las condiciones 5, tal vez gracias a la mayor temperatura de operación empleada.

5.3.3. Caracterización de los catalizadores tras la reacción

En el *Capítulo 4* se detalló cómo afecta el proceso acuoso a la estructura de los catalizadores Ni/CeO₂. En este apartado, se especificará cómo afecta también al catalizador coprecipitado. Para ello, se han realizado diferentes análisis de caracterización que se muestran a continuación.

5.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La comparativa entre los difractogramas de los catalizadores frescos, reducidos y usados en los experimentos realizados en las condiciones 1 se muestra en la *Figura 5.10*. Tal y como se detalló en el *Capítulo 4*, los catalizadores Ni/CeO₂ tras los experimentos muestran la formación de estructuras cristalinas de carbonato de cerio (aquellas no identificadas con símbolo

en el difractograma para evitar sobrecargar la imagen de información), si bien la fase activa se mantiene como Ni metálico.

En el caso del catalizador coprecipitado, tras el experimento el Ni se presenta formando dos estructuras, por un lado se tiene Ni metálico y por otro, NiAl_2O_4 . Así mismo, la reacción en fase acuosa modifica la estructura del soporte Al-Mg, formando la estructura hidratada del aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})$ o boehmita) y del Mg ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ o brucita). Éste último también se muestra presente en forma de MgAl_2O_4 , detectado también en el catalizador fresco. Sin embargo, no se detectó en el análisis la fase asociada a CoAl_2O_4 que sí estaba presente en el difractograma del catalizador fresco, únicamente se observó la fase de Co_3O_4 . Esto no implica que la fase de espinela de Co haya desaparecido, es posible que se encuentre formando estructuras pequeñas o muy amorfas que estén bajo los límites de detección del XRD.

Se demuestra entonces que tanto los catalizadores Ni/ CeO_2 como el coprecipitado no son estructuralmente estables en el medio acuoso de reacción. Debido a que la duración de los experimentos ha sido corta, 3 horas, no se pueden obtener conclusiones acerca del efecto que tendrían la formación de los carbonatos de cerio para los catalizadores Ni/ CeO_2 y de la bohemita y brucita para el NiCoAlMg, respectivamente, en experimentos de mayor duración [29].

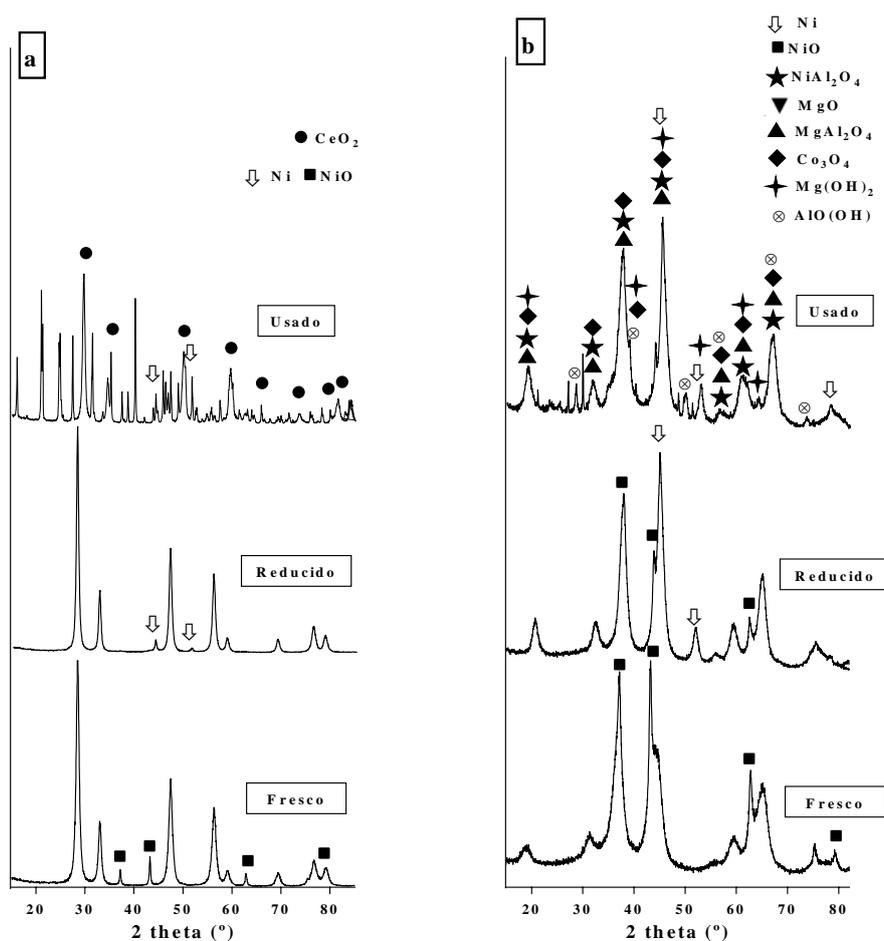


Figura 5.10. Comparativa de difractogramas de los catalizadores frescos, reducidos y usados: a) Ni10/ $\text{CeO}_2(500)_{700}$ y b) NiCoAlMg

5.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Aunque los análisis de SEM se realizaron a todas las muestras de catalizadores empleados en estos experimentos, se ha incluido únicamente un solo catalizador Ni/CeO₂ dada la similitud de la estructura de éstos y la correspondiente imagen del catalizador usado NiCoAlMg. Se realizó simultáneamente análisis químico mediante la técnica EDX para corroborar la naturaleza de las partículas observadas.

La *Figura 5.11* muestra las imágenes de SEM de los catalizadores usados (escala 2 µm). Puede observarse, como ya se presentó en el *Capítulo 4*, los cristales de carbonatos de cerio depositados en la superficie del catalizador. Por otro lado, la superficie del catalizador coprecipitado, presenta una cierta cristalinidad no apreciada en el catalizador fresco, mostrada anteriormente en la *Figura 5.5*. Estos cambios estructurales, en línea con los resultados obtenidos en el XRD, están asociados fundamentalmente a la presencia de boehmita y brucita, formadas por la hidratación del Al y el Mg, respectivamente.

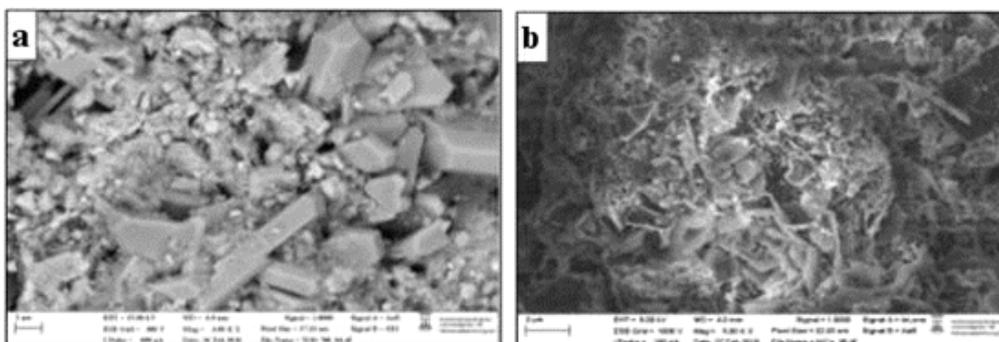


Figura 5.11. Imágenes de SEM de catalizadores usados: a) Ni10/CeO₂(500)_700 y b) NiCoAlMg

5.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Nuevamente, se seleccionó una imagen de un catalizador Ni/CeO₂ dadas las similitudes observadas entre muestras. La *Figura 5.12* (escala 20 nm) mostró que el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700 presenta partículas metálicas de mayor tamaño que el NiCoAlMg, formando aglomerados de partículas bien definidos que podrían estar asociados con los carbonatos de cerio. En cambio, el catalizador coprecipitado presentaba una estructura con partículas metálicas de menor tamaño y peor diferenciadas que las del catalizador Ni/CeO₂.

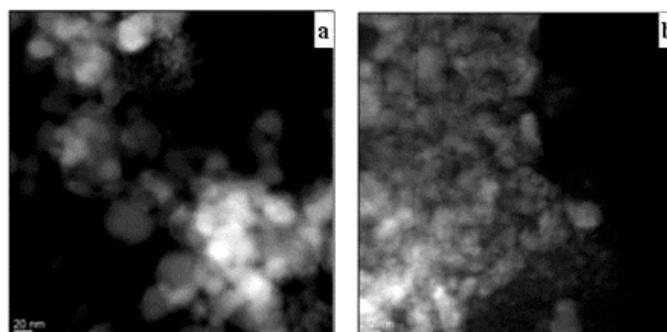


Figura 5.12. Imágenes de TEM de catalizadores usados: a) Ni10/CeO₂(500)_700 y b) NiCoAlMg

5.4. Conclusiones

Tras los resultados previamente expuestos, se ha determinado que la modificación de las condiciones experimentales para los diferentes sistemas catalíticos estudiados implica claras variaciones de actividad, muy notables en algunos de los casos.

De esta manera, se ha podido apreciar cómo los diferentes sistemas catalíticos propuestos mejoran notablemente su actividad al emplear las condiciones 2, previamente optimizadas en otro trabajo publicado por el grupo [6]. Estas nuevas condiciones implicaban cambios en varios de los parámetros operacionales y resultaba difícil determinar cuál de estos resultaba más relevante para la notable mejora en la obtención de productos líquidos de valor añadido, especialmente 1,2-PDO. En base a estas nuevas condiciones, se realizaron experimentos estudiando las variables de manera independiente.

En primer lugar, se estudió la influencia del volumen de lecho. Se pudo determinar que aumentar el volumen de lecho permitía obtener una actividad catalítica superior en términos globales al aproximarse en mayor medida el comportamiento del flujo a un flujo pistón ideal. No obstante, a partir de un determinado volumen de lecho, aparecían efectos negativos en la conversión que podrían estar asociados a la presencia de perfiles de temperatura que afectarían a la transferencia de calor y energía del proceso.

Por otro lado, se observó que aumentar la temperatura de reacción de 216 a 236 °C implicaba un ligero aumento en la conversión global de glicerina que se vería reflejado en la mayor producción de productos gaseosos y un descenso en la obtención de productos líquidos. Sin embargo, esto beneficiaría a la producción de 1,2-PDO fundamentalmente dada la mayor disponibilidad de H₂ en el medio necesario para la hidrogenólisis del acetol. La obtención de etilenglicol también se vería favorecida, aunque en menor medida.

El aumento de la presión de operación de 45 a 50 bar presenta un aumento de la conversión global, similar al que se obtiene al aumentar la temperatura. En cambio, la tendencia para productos líquidos y gaseosos se invertía, favoreciendo así la conversión de carbono a líquido en detrimento del carbono que se transforma en gas. La obtención de 1,2-PDO se ve favorecida, mientras que el etilenglicol no se ve afectado por el aumento de presión.

Por otro lado, también se corroboró empleando los dos catalizadores más ácidos (NiCoAlMg y Ni/CeO₂(500)_700) que pese a las ventajas obtenidas por las modificaciones operacionales, la acidez del catalizador sigue siendo un factor determinante en la reacción de deshidratación de glicerina a acetol y posterior hidrogenación a 1,2-PDO, así como para la reacción de craqueo ácido por la que se obtiene el etilenglicol.

Con toda la información recabada en esta parte del estudio, se plantearon dos posibles configuraciones experimentales óptimas para un mismo volumen de lecho que permitieron corroborar que una mayor presión y menor temperatura de trabajo permitiría mejorar la obtención de 1,2-PDO frente a etilenglicol. A pesar de que las condiciones 8 han sido las que han permitido obtener un mayor valor de CC_{liq}, han presentado una producción de 1,2-PDO similar a las condiciones 3 y no han maximizado el rendimiento a etilenglicol, que son los productos de mayor interés industrial que pueden obtenerse a través de la ruta de reacción que siguen estos catalizadores. Las condiciones 3 son, por tanto, las que más favorecen la formación de 1,2-PDO y también de etilenglicol utilizando el catalizador NiCoAlMg, con rendimientos de

250 mg/g_{glicerina} y 135 mg/g_{glicerina}, respectivamente. Por otro lado, utilizando el catalizador Ni10/CeO₂(500)_700 en las condiciones 4 se consiguen un rendimiento a acetol de 311 mg/g_{glicerina}.

Por último, si bien todos los catalizadores sufrían modificaciones estructurales por el medio acuoso de trabajo, todos los sistemas catalíticos mostraron una estabilidad catalítica para las tres horas de experimento y dichos cambios no parecieron afectar de una manera relevante ni a las variables globales, ni a la distribución de productos líquidos.

5.5. Bibliografía

- [1] J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5593-5608.
- [2] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process, *Fuel Processing Technology*, 145 (2016) 130-147.
- [3] J. Remón, M. Laseca, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from cheese whey by catalytic steam reforming: Preliminary study using lactose as a model compound, *Energy Conversion and Management*, 114 (2016) 122-141.
- [4] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Effect of acid (CH₃COOH, H₂SO₄ and H₃PO₄) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 362-371.
- [5] J. Remón, P. Arcelus-Arillaga, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid bio-fuels from the upgrading of lignocellulosic bio-oil in sub- and supercritical water: Effect of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 119 (2016) 14-36.
- [6] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [7] J. Remón, J.A. Medrano, F. Bimbela, L. García, J. Arauzo, Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133 (2013) 433-444.
- [8] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2367-2373.
- [9] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, J. Zhang, Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 10009-10016.
- [10] A.M. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts, *Catalysis Letters*, 38 (1996) 143-147.
- [11] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts, *Journal of Catalysis*, 204 (2001) 98-109.
- [12] A. Kogelbauer, J.J.G. Goodwin, R. Oukaci, Ruthenium Promotion of Co/Al₂O₃Fischer-Tropsch Catalysts, *Journal of Catalysis*, 160 (1996) 125-133.
- [13] S. Andonova, C.N. de Ávila, K. Arishtirova, J.M.C. Bueno, S. Damyanova, Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 346-360.
- [14] J. Remón, F. Broust, J. Valette, Y. Chhiti, I. Alava, A.R. Fernandez-Akarregi, J. Arauzo, L. Garcia, Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 171-182.

- [15] J.A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed, *Energy*, 36 (2011) 2215-2224.
- [16] A.J. Akande, R.O. Idem, A.K. Dalai, Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 159-175.
- [17] F. Bimbela, D. Chen, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120 (2012) 1-12.
- [18] F. Zhang, N. Wang, L. Yang, M. Li, L. Huang, Ni-Co bimetallic MgO-based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 18688-18694.
- [19] S.R. Yahyavi, M. Haghghi, S. Shafiei, M. Abdollahifar, F. Rahmani, Ultrasound-assisted synthesis and physicochemical characterization of Ni-Co/Al₂O₃-MgO nanocatalysts enhanced by different amounts of MgO used for CH₄/CO₂ reforming, *Energy Conversion and Management*, 97 (2015) 273-281.
- [20] J.A.A.M.F. García, *Supported Metals in Catalysis*. Catalytic Science Series, vol. 5, Imperial College Press 20005.
- [21] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 1-9.
- [22] A. Motamed Dashliborun, H.-U. Härting, M. Schubert, F. Larachi, Process intensification of gas-liquid downflow and upflow packed beds by a new low-shear rotating reactor concept, *AIChE Journal*, 63 (2017) 283-294.
- [23] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Third edition. Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall PTR, [1999] ©19991999.
- [24] P. Trambouze, *Chemical Reactors*, Editions OPHRYS 2004.
- [25] J.J. Lerou, G.F. Froment, Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors, *Chemical Engineering Science*, 32 (1977) 853-861.
- [26] L. Savadkoohi, A. Kargari, Effects of various process parameters on temperature profile of adiabatic fixed bed reactor for production of dimethyl ether (DME) from methanol. AU - Eliassi, Ali, *Chemical Engineering Communications*, 194 (2007) 1495-1502.
- [27] L. Tillmann, J. Schulwitz, A. van Veen, M. Muhler, Dry Reforming of Methane at High Pressure in a Fixed-Bed Reactor with Axial Temperature Profile Determination, *Catalysis Letters*, 148 (2018) 2256-2262.
- [28] J. Ulpts, W. Dreher, M. Klink, J. Thöming, NMR Imaging of Gas Phase Hydrogenation in a Packed Bed Flow Reactor, *Applied Catalysis A: General*, 502 (2015).
- [29] G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fédoroff, Hydration of γ -Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity, *Langmuir*, 18 (2002) 7530-7537.

CAPÍTULO 6

CHAPTER 6

**Sistemas catalíticos Pt/WO_x-Al₂O₃ para
la obtención selectiva de 1,3-propanodiol**

*Catalytic systems Pt/WO_x-Al₂O₃ for the
selective production of 1,3-propanediol*

ÍNDICE

6.1. Introducción	223
6.2. Metodología experimental.....	225
6.2.1. Reactivos químicos.....	225
6.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	225
6.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	227
6.3. Resultados experimentales	229
6.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores frescos.....	229
6.3.1.1. Espectrometría de plasma ICP-OES.....	229
6.3.1.2. Propiedades texturales.....	229
6.3.1.3. Quimisorción de CO.....	230
6.3.1.4. Espectroscopía Raman	231
6.3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	233
6.3.1.6. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	234
6.3.1.7. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)	237
6.3.1.8. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (IR-Pyr)	238
6.3.2. Actividad catalítica.....	241
6.3.2.1. Influencia del pH de impregnación del Pt.....	241
6.3.2.2. Influencia del pH de impregnación del W.....	244
6.3.2.3. Influencia del contenido en Pt.....	247
6.3.2.4. Evolución temporal de la conversión y selectividad a PDOs.....	249
6.3.2.5. Influencia del medio de reacción	250
6.3.2.6. Experimentos de valoración con moléculas básicas.....	252
6.3.2.7. Propuesta de mecanismo catalítico para los catalizadores PtW*Al	255
6.4. Conclusiones	258
6.5. Bibliografía.....	261

6.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la estancia predoctoral de cuatro meses realizada en la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). El objeto de estudio fue la obtención selectiva de 1,3-propanodiol (1,3-PDO) a partir de la hidrogenólisis de glicerina empleando diferentes sistemas catalíticos Pt/WO_x-Al₂O₃ (Pt/WAl).

La obtención de propanodiolos (PDOs) a partir de glicerina resulta de gran interés. Si bien el 1,2-PDO es ampliamente empleado en diferentes industrias, el 1,3-PDO es un compuesto más valioso.

Dada la experiencia previa del grupo receptor y los resultados prometedores obtenidos con anterioridad por ellos, se realizó una ampliación del trabajo previamente publicado en este área [1-3], en los que se presentaban diferentes sistemas catalíticos Pt/WAl para la hidrogenólisis acuosa de glicerina. Estos trabajos concluyeron que la presencia de politungstos (WO_x) en el catalizador de γ -Al₂O₃ aportaban una cierta acidez tipo Brønsted, aparentemente necesaria para la obtención de 1,3-PDO a partir de glicerina [4, 5]. Así mismo, concluyeron que estas especies presentaban una triple funcionalidad en el catalizador: (a) como sitio de anclaje en el catalizador de grupos OH, (b) como donador de protones y (c) como estabilizador del carbocatión secundario formado, necesario para la formación de 1,3-PDO. Comprobaron la importancia del contenido en politungstos, debiéndose fomentar la presencia de dicha especie en la superficie del catalizador, pero evitar la aparición de nanocristales de WO₃ (que se denominarán como NPs), pues afectan negativamente a la formación de 1,3-PDO. Estos NPs aparecían cuando se sobrepasaba una cierta carga de W en el catalizador. Existe, pues, un límite de contenido en W al que denominan densidad en W límite ($\rho_{\text{W}}^{\text{lim}}$) en torno a 2,3 at_W/nm²_{soporte} para el que se maximiza la cantidad de politungstos sin llegar a formar dichos nanocristales de WO₃.

La obtención de 1,3-PDO a partir de hidrogenólisis de glicerina resulta especialmente desafiante, pues la mayor dificultad que se han encontrado autores que han trabajado previamente en este proceso es desarrollar un sistema catalítico que permita obtener 1,3-PDO de manera selectiva [6-8], minimizando la producción de 1,2-PDO y productos derivados de la hidrogenólisis de dichos PDOs: 1-propanol (1-PO) y 2-propanol (2-PO).

En base a esto, se decidió investigar el efecto del pH de la disolución de las sales precursoras de Pt y W en la impregnación de γ -Al₂O₃, pues podría afectar notablemente al punto isoeléctrico de la alúmina y al denominado *punto de carga cero* (PZC), (pH al cual el material tiene carga neta cero), parámetros que pueden tener repercusión en la interacción entre las partículas metálicas de Pt y/o W con el soporte [9, 10] y en consecuencia, en su comportamiento catalítico.

Así, se prepararon catalizadores a cuatro pH de impregnación de Pt diferentes (4, 6, 8 y 10) y dos pH de impregnación de W (1,5 y 8,5), con contenidos teóricos de Pt que variaron entre 2,5-10 % en peso y contenidos de W entre 10-20 % en peso. Estos catalizadores se probaron en la hidrogenólisis de glicerina a 200 °C y 55 bar iniciales de H₂, estudiando a su vez la influencia de la concentración de glicerina, así como la influencia del medio de reacción (acuoso u orgánico) y se analizó la evolución temporal de la formación de productos.

Por otra parte y en base a los resultados que se obtuvieron, se realizaron experimentos adicionales empleando diferentes alimentaciones (1,2-butanodiol y 1,2-PDO) que permitieron corroborar el mecanismo de reacción propuesto, así como la preferencia del catalizador para atacar el carbono secundario o primario del alcohol. Así mismo, se realizaron estudios de valoración con moléculas básicas para determinar la importancia de los diferentes centros ácidos (Lewis y Brønsted) en el mecanismo de reacción.

Todo ello se completó con la caracterización físico-química de los catalizadores mediante diferentes técnicas, entre las que se encuentran ICP-OES, quimisorción de CO, TPR-H₂, TPD-NH₃, FTIR de piridina, fisisorción de N₂, XPS y espectroscopía Raman.

6.2. Metodología experimental

6.2.1. Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados para la preparación de los soportes catalíticos y los catalizadores fueron los siguientes. Se utilizaron metatungstato de amonio hidratado, $[(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, Sigma Aldrich-Merck], y nitrato de tetraminoplatino (II), $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$, Sigma Aldrich-Merck), como precursores de W y de Pt, respectivamente. Como soporte se empleó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Alfa Aesar de alta superficie específica.

Para regular los pH de preparación de los catalizadores se emplearon NH_3 (25 % en peso, Panreac) y HNO_3 (65 % en peso grado técnico, Panreac).

6.2.2. Preparación de soportes y catalizadores

Los catalizadores (PtWAl) fueron preparados por impregnación húmeda secuencial, tal y como se detalla en el *Capítulo 3 (apartado 3.2.1)*. La *Tabla 6.1* recoge todos los catalizadores preparados, así como sus contenidos teóricos en metales y los pH a los que se llevaron a cabo las impregnaciones.

Tabla 6.1. Tabla resumen de catalizadores PtWAl preparados

	W (% en peso)	Pt (% en peso)	Pt pH impreg.	W pH impreg.
5Pt10W(4)			4	
5Pt10W(6)	10	5	6	8,5
5Pt10W(8)			8	
5Pt10W(10)			10	
5Pt10W*	10			
5Pt15W*	15	5	10	1,5
5Pt20W*	20			
2,5Pt15W*	15	2,5	10	1,5
10Pt15W*		10		

El procedimiento consistía, en primer lugar, en la preparación de los soportes mediante la impregnación húmeda del W en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (previamente tamizada con un diámetro de partícula entre 0-500 μm) a pH controlado. Dicho precursor del soporte fue secado 12 h a 105 °C y posteriormente calcinado en aire a 450 °C durante 4 horas. El soporte modificado fue nuevamente impregnado con la sal de Pt controlando el pH, secado 12 h a 105 °C y calcinado a 300 °C durante otras 4 horas. Previamente a los experimentos, estos catalizadores se reducían *ex-situ* a 300 °C durante 1 h y se conservaban en *n*-hexano para evitar su posible reoxidación. Antes de la realización de cada experimento, se tomaba una cantidad de catalizador adecuada a la posteriormente empleada en la reacción y se dejaba evaporar el *n*-hexano, hasta que el sólido estuviera completamente seco.

De acuerdo con el protocolo de preparación, se sintetizaron los catalizadores soportados en el sobre $WO_x-Al_2O_3$ (WAl) donde el W fue incorporado a la $\gamma-Al_2O_3$ empleando la carga límite de W para evitar la aparición de NPs establecida en trabajos previos [1], impregnando a un pH de 8,5 (10W). Posteriormente, se incorporó el Pt a pH controlado de 4, 6, 8 y 10, siendo 5 % en peso de Pt la carga teórica para todos ellos [5Pt10W(4), 5Pt10W(6), 5Pt10W(8), 5Pt10W(10)].

En base a bibliografía, el punto de carga cero (PZC) de la $\gamma-Al_2O_3$ se encuentra cercano a un pH de 8,5 [11], por lo que al impregnar a un pH similar a su PZC se estaría obteniendo un material con una carga neta neutra. Esto mismo se corroboró experimentalmente previamente a la impregnación del Pt, realizando medidas iniciales de pH del soporte WAl sin metal, dando un valor de pH de 7.

La disolución de la sal de Pt empleada para impregnar genera un complejo catiónico de Pt. Si se emplea para la impregnación un medio a un pH superior al PZC del soporte WAl (pH de 8 y 10, en este caso), se estaría cargando la superficie del soporte negativamente, debido a la presencia de los OH^- . Esto fomentaría la interacción del complejo catiónico de Pt, favoreciendo la adsorción de éste. Sin embargo, si se emplea un pH más ácido que su PZC (pH de 4 y 6), la superficie del soporte WAl estará rodeada de H^+ , menos afines al complejo catiónico y que dificultarían la adsorción de éstos en el material.

De acuerdo con la bibliografía [9], se decidió probar a impregnar el W a pH ácido. El soporte W*Al fue preparado a pH 1,5, muy inferior al PZC de la $\gamma-Al_2O_3$, lo que permitió cargar la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$ positivamente. Al emplearse para la impregnación de W un complejo aniónico, éste será altamente atraído por la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$, facilitando su adsorción.

Además, de acuerdo con la literatura [12], la disminución del pH de impregnación permite una mayor carga de W cuando se emplea un complejo aniónico para ello, pudiendo maximizar la presencia de WO_x sin la aparición de WO_3 . De esta forma, impregnar a pH 1,5 permitió elevar la carga de W hasta 20 % en peso sin la presencia de NPs de WO_3 . Se prepararon también soportes con 25 y 30 % W, sin embargo, para esas cargas de W ya aparecían cristales de WO_3 , hecho que podía corroborarse visualmente pues el soporte W*Al adquiriría un color amarillo, en lugar de blanco, tal y como se aprecia en la *Figura 6.1*.



Figura 6.1. Comparativa visual de los soportes 10WAl (izquierda) y 30W*Al (derecha)

Previo a la impregnación del Pt, se midió el pH inicial del soporte W*Al, dando un valor de 8,5 independientemente del contenido en W. Considerando esto, así como los resultados experimentales, se decidió realizar la impregnación del Pt a pH 10, permitiendo así cargar la superficie del W*Al negativamente para facilitar la adsorción del complejo catiónico de Pt. De esta manera, se prepararon catalizadores con una carga teórica del 5 % en peso de Pt

en los soportes del 10, 15 y 20 % de W (10W*, 15W* y 20W*). Dichos catalizadores siguen la siguiente nomenclatura: 5Pt10W*, 5Pt15W* y 5Pt20W*

También se estudió el contenido de Pt, empleando el soporte 15W* y se prepararon catalizadores con carga 2,5 y 10 % de Pt (2,5Pt15W* y 10Pt15W*).

6.2.3. Técnicas de caracterización empleadas

Para la cuantificación del contenido real de Pt y W en los catalizadores, se realizó *ICP-OES* en un instrumento *Perkin Elmer Optima 2000*. Previo a cada análisis, se prepararon los patrones correspondientes para la cuantificación de los metales y se realizó la digestión de las muestras sólidas en un horno de microondas a 180 °C y durante 30 min, empleando una mezcla de HF, HCl y HNO₃ para realizar adecuadamente la digestión de los metales.

El análisis de *fisisorción de N₂* para determinar las propiedades texturales se llevó a cabo en un instrumento *AUTOSORB-1C-TCD (Quantachrome Instruments)*. Todas las muestras fueron previamente desgasificadas a vacío y 300 °C, para eliminar restos de humedad o especies orgánicas adsorbidas.

La dispersión metálica y el tamaño de partícula se determinaron mediante *quimisorción de CO* mediante el método dinámico de pulsos con CO empleando un equipo *AutoChem II (Micromeritics, USA)*. Los catalizadores fueron reducidos previamente a la misma temperatura de reducción empleada (300 °C), bajo un caudal de 50 cm³N/min de 5 vol.% CO/He. Posteriormente, se llevó a cabo la quimisorción a 30 °C.

Los análisis de reducción a temperatura programada, *TPR-H₂*, se llevaron a cabo en el equipo *AutoChem II (Micromeritics, USA)*. Dado que el Pt empieza a reducir a temperaturas por debajo de 0 °C, fue necesaria la instalación de un accesorio que permitía la introducción de nitrógeno líquido al sistema para refrigerar la celda de análisis y controlar la temperatura hasta los valores deseados. Así, se llevaron a cabo los análisis desde -60 °C hasta 800 °C, empleando un caudal de 50 cm³N/min, 10 vol.% H₂/Ar.

Para la determinación de las diferentes especies de WO_x presentes en las muestras (monotungstatos, politungstatos y/o NPs de WO₃), se realizó *espectroscopía Raman* en un microscopio *Renishaw InVia* con láser de ion Ar (Modu-Laser), con una excitación de láser de 514 nm. Los espectros se grabaron a temperatura ambiente en el rango 150-1500 cm⁻¹.

Los análisis de *espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*, se realizaron a los catalizadores sin reducir con el objeto de determinar las especies de Pt susceptibles de reducción. Las medidas se realizaron en un sistema *SPECS (Berlín, Alemania)* equipado con analizador *Phoibos 150 ID-DLD* y fuente de radiación monocromática Al K α (1486.7 eV). Se llevó a cabo un análisis inicial para determinar los elementos presentes (energía de paso: 0,1 eV, tiempo de permanencia: 0,1 segundos, energía de paso: 30 eV) con un ángulo de salida de electrones de 90°. Los espectros fueron ajustados mediante el software CasaXPS 2.3.16, que modeliza las contribuciones Gaussiana-Lorentziana, después de una substracción del fondo (Shirley).

Los análisis de *desorción a temperatura programada de NH₃*, *TPD-NH₃*, se llevaron a cabo también en el equipo *AutoChem II (Micromeritics, USA)*. En primer lugar, la muestra es pretratada en atmósfera inerte (He) para eliminar de la superficie posibles especies adsorbidas o restos de humedad a 275 °C durante una hora. Posteriormente, se realiza una reducción *in-situ* en la celda de análisis a 300 °C durante otra hora, para reproducir el estado de éstas durante los experimentos. Seguidamente, se lleva a cabo la adsorción de NH₃ empleando 5 cm³N/min de 0,5% NH₃/He a 100 °C durante 30 minutos. Tras la adsorción, se elimina el NH₃ fisisorbido mediante arrastre con un flujo de He a 150 °C durante una hora. A partir de ese momento, se deja de alimentar He y se comienza a calentar hasta 850 °C, realizando simultáneamente la medida de la señal del TCD.

Para distinguir entre centros ácidos tipo Lewis y Brønsted se empleó *espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, empleando reflectancia difusa* como técnica de muestreo (*DRIFT*). Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro *VERTEX 70 (Bruker, Germany)* acoplado a una cámara externa a vacío (*XSA*). Las muestras fueron pretratadas en diferentes etapas y entre cada una de estas etapas (tras enfriar hasta 40 °C), se realizaba una medida del espectro para observar su evolución. En primer lugar, las muestras fueron expuestas a aire a 300 °C durante 1 hora para eliminar posibles restos orgánicos presentes en las muestras. Tras enfriar hasta 40 °C y pasar durante 30 minutos N₂, se volvió a aumentar la temperatura hasta 300 °C y se mantuvo 1 hora, empleando una corriente de H₂. Esta segunda etapa se realizó tras consultar bibliografía, para intentar observar posibles centros ácidos transitorios que únicamente se forman en presencia de H₂. Posteriormente se volvió a enfriar hasta 40 °C y tras pasar nuevamente N₂ durante media hora, se realizó vacío al sistema hasta alcanzar valores en torno a 10⁻⁶ mbar. Tras hacer vacío, se exponía la muestra a piridina durante 10 minutos para asegurarnos la correcta adsorción de ésta en la muestra. Seguidamente, se fueron realizando ciclos de calentamiento de 15 minutos a diferentes temperaturas (150, 200, 250 y 300 °C, en este orden), enfriando cada vez hasta 40 °C y tomando espectros a dicha temperatura. Las medidas se realizaron en el rango completo de espectro empleando 200 escaneos con una resolución de 4 cm⁻¹, no obstante, se mostrarán sólo los resultados correspondientes a la región 1700-1300 cm⁻¹ donde aparecen las señales asociadas a los centros Lewis y Brønsted.

6.3. Resultados experimentales

6.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores frescos

6.3.1.1. Espectrometría de plasma ICP-OES

Los resultados del análisis de ICP-OES se muestran en la *Tabla 6.2*, observándose una adecuada incorporación del W y Pt. Puede observarse que para algunas muestras los valores de contenido metálico son ligeramente menores que el valor teórico.

Tabla 6.2. Contenido real de W y Pt en los catalizadores

	W real (% en peso)	W teórico (% en peso)	Pt real (% en peso)	Pt teórico (% en peso)
5Pt10W(4)	8,79		3,52	
5Pt10W(6)	9,17		4,28	
5Pt10W(8)	8,45	10	4,26	5
5Pt10W(10)	8,06		4,31	
5Pt10W*	9,86		4,63	
2,5Pt15W*	14,19		2,45	2,5
5Pt15W*	14,62	15	4,92	5
10Pt15W*	13,40		8,56	10
5Pt20W*	18,26	20	4,58	5

Además, con el objeto de corroborar los resultados, se realizaron réplicas de los catalizadores que presentan mayor diferencia (5Pt10W(4) y 5Pt20W*) y se obtuvieron resultados muy similares, por lo que se consideraron como válidos.

6.3.1.2. Propiedades texturales

El análisis de fisisorción de N₂ se realizó únicamente a los soportes preparados con diferentes contenidos de W y pH de impregnación para poder determinar posteriormente los valores de densidad de W. Este parámetro se calculó de acuerdo a la ecuación empleada en trabajos previamente publicados [3], que relaciona los átomos de W presentes en el soporte con respecto a la superficie BET de la γ -Al₂O₃ presente en el soporte WAl, sin considerar las especies de W ancladas a ésta y asumiendo que todo el W estuviera en forma de WO₃:

$$\rho_W = \frac{\left(\frac{x_W}{M_W}\right) \cdot N_A}{S_{muestra/(1-x_{WO_3})}} (at_W \cdot nm_{muestra}^{-2}) \text{ Ec. (6.1)}$$

Donde x_W y x_{WO_3} corresponden a la fracción másica correspondiente a las especies de W y WO₃ presentes en el soporte WAl, N_A es el número de Avogadro, M_W es el peso atómico de W y $S_{muestra}$ es el valor de área BET del soporte WAl.

Si se comparan los resultados de ρ_W mostrados en la *Tabla 6.3* con la literatura [1, 3], en concreto el resultado del soporte 10WAl que es el único coincidente con publicaciones

previas, se observa que en este trabajo el soporte 10WAl presenta un valor de ρ_w inferior al obtenido en dichas publicaciones, con valores en torno a $2,3 \text{ at}_w \cdot \text{nm}^{-2}$. Esto podría deberse que a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial empleada en el presente trabajo tenía un valor de superficie específica superior a la empleada en los trabajos previos ($220\text{-}260 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a $155 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que se ha visto reflejado en los valores de S_{BET} de los soportes WAl. Dado que ρ_w es inversamente proporcional a la superficie específica de la muestra, es normal que se haya obtenido en este trabajo un valor inferior.

Tabla 6.3. Propiedades texturales de los soportes WAl

	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	ρ_w ($\text{at}_w \cdot \text{nm}_{\text{soporte}}^{-2}$)
10WAl	216	0,86	1,28
10W*Al	212	0,60	1,39
15W*Al	214	0,59	1,93
20W*Al	176	0,50	2,71

De acuerdo a los resultados mostrados en la *Tabla 6.3*, no se observa una influencia significativa del pH de impregnación en los valores de S_{BET} entre los soportes 10WAl y 10W*Al. Cuando se incrementa el contenido de W para los soportes W*Al, tampoco se observa una diferencia destacable entre aquel que contiene 10 % de W y el de 15 % de W, mientras que sí disminuye el valor de S_{BET} para cantidades superiores al 15 % en peso.

6.3.1.3. Quimisorción de CO

Los resultados de dispersión metálica y tamaño de cristalita se muestran en la *Tabla 6.4*, considerando el contenido real de Pt. Se corroboró además que las especies de WO_x no quimisorben el CO, tal y como está indicado en literatura [13].

Tabla 6.4. Resultados del dispersión metálica y tamaño de cristalita

	Dispersión metálica (%)	Tamaño cúbico de cristalita (nm)
5Pt10W(4)	30,80	3,0
5Pt10W(6)	25,13	3,8
5Pt10W(8)	25,86	3,6
5Pt10W(10)	30,54	3,1
5Pt10W*	29,39	3,2
5Pt15W*	21,25	4,4
5Pt20W*	15,50	6,1
2,5Pt15W*	27,94	3,4
10Pt15W*	22,17	4,3

En función del tipo de sitio de adsorción, la estequiometría promedio de la adsorción CO/Pt suele variar entre 1 y 2, porque el CO puede ser quimisorbido de diferente manera [14]. En general, suele considerarse 1 como estequiometría de adsorción para el cálculo de la dispersión metálica y el tamaño cúbico de cristalita del Pt [15, 16], por lo que se va a considerar también ese valor para este trabajo para poder comparar con trabajos de otros autores.

En primer lugar, cabe destacar la mejoría en cuanto a dispersión metálica obtenida en este trabajo en comparación con los trabajos previamente publicados por el grupo [1, 3]. Esto podría ser debido a la influencia de los pH de impregnación del Pt y W en el punto isoelectrónico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial empleada en dichos trabajos era diferente, presentando menor superficie específica, por lo que es probable que esto también tenga un efecto en los resultados.

Variar el pH de impregnación del Pt permite alcanzar máximos de dispersión para aquellos catalizadores impregnados a pH más extremos (4 y 10). Los catalizadores impregnados a pH 6, 8 y 10 presentan un contenido real de Pt muy similar (de acuerdo a los resultados de ICP-OES), mientras que el impregnado a pH 4 ha incorporado menor cantidad de Pt. Esto posiblemente haya afectado al valor de dispersión metálica para este catalizador, pues generalmente un menor contenido metálico favorece la dispersión.

Si se observan los catalizadores impregnados a pH 6, 8 y 10, presentan una tendencia ascendente de dispersión metálica. El hecho de haber impregnado a pH superiores al punto de carga cero del soporte WAl (PCZ= 7, como ya se ha detallado en el apartado 6.2.2 *Preparación de soportes y catalizadores*), podría haber favorecido a la dispersión del Pt en su superficie al facilitar la interacción del complejo catiónico de Pt en la superficie cargada negativamente del WAl.

Modificar el pH de impregnación de W no ha supuesto un cambio relevante en la dispersión metálica para los catalizadores 5Pt10W(10) y 5Pt10W*.

Sí se observan diferencias cuando se varía el contenido de W y Pt en los catalizadores. Así, un mayor contenido en W implica un incremento considerable en el tamaño de cristallita y, por tanto, menor dispersión metálica. Este efecto también se observa al modificar el contenido en Pt de 2,5 % a 5 % de Pt, sin embargo, una carga metálica superior al 5 % de Pt no parece influenciar significativamente a estos parámetros.

6.3.1.4. Espectroscopía Raman

Este análisis se realizó, además de a los soportes preparados de 10, 15 y 20 % de W, a los soportes de 25 y 30 % de W. No se realizó el análisis del soporte 10WAl por estar facilitado el análisis en trabajo previamente publicado por el grupo de investigación.

La *Figura 6.2* muestra los espectros Raman extraídos del trabajo previamente publicado de García-Fernández et al [1], mientras que los espectros realizados para esta Tesis se encuentran en la *Figura 6.3*.

El W incorporado puede formar diferentes especies activas. Por un lado, puede formar monotungstatos (estructura coordinada: WO_4), politungstatos (estructura coordinada WO_5/WO_6) y NPs cristalinas (WO_3). Esta técnica de caracterización permite la diferenciación de estas especies de W, considerando que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presenta modos activos de vibración [17].

Las bandas de Raman que aparecen a números de onda en torno a 271 cm^{-1} están asociadas con los modos de deformación W-O-W de los cristales coordinados octaédricamente de WO_3 . Los picos que aparecen a 688 cm^{-1} están relacionados con la flexión W-O, mientras

que los que se encuentran a 798 cm^{-1} corresponderían con la elongación de W-O [18]. Las bandas entre $955\text{-}978\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración W=O de las bandas asociadas a mono- y politungstatos [17]. Puede observarse claramente como los soportes con un contenido de W entre 10-20 % no muestran bandas asociadas a NPs, únicamente presentan picos en las bandas asociadas a los mono- y politungstatos ($955\text{-}978\text{ cm}^{-1}$).

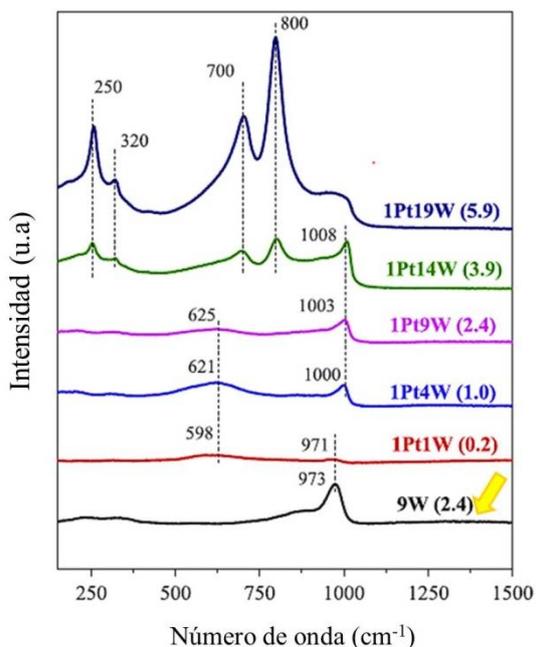


Figura 6.2. Espectros Raman extraídos del trabajo de García-Fernández et al [1]

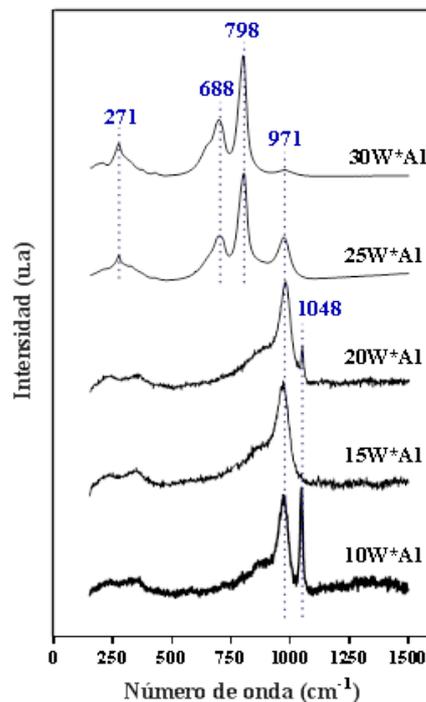


Figura 6.3. Espectros Raman para diferentes soportes W*Al

El espectro del soporte 9W del trabajo de García-Fernández et al [1] se puede observar un único pico a 973 cm^{-1} asociado a las bandas de vibración W=O de los mono- y politungstatos. Sin embargo, para los espectros de los catalizadores con contenido superior al 9 % en peso de W (muestras 1Pt14W y 1Pt19W), aparecen ya picos asociados a la elongación de W-O, flexión de W-O y deformación W-O-W de los cristales de WO_3 .

En este trabajo, estas bandas no aparecen hasta contenidos de W superiores al 20 % en peso, hecho que corroboraría lo observado durante la síntesis de los soportes, en la que se podía ver la diferencia de color entre las muestras con 25 y 30 % de W, que era amarillo, y las demás, que era blanco (Figura 6.1).

En los soportes 10W*Al y 20W*Al se ha detectado una banda a 1048 cm^{-1} . De acuerdo con la literatura, esta banda podría estar asociada a la especie $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, sin embargo, es poco probable que se trate de ésta, puesto que se requiere de muy elevadas temperaturas de calcinación para su formación durante la síntesis del catalizador y, además, no se observan otras bandas asociadas a $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ a otros números de onda [19, 20].

Considerando las especies presentes en el medio de síntesis, es más probable que este pico esté asociado a NH_4NO_3 , puesto que para controlar el pH durante la impregnación se emplearon en disolución acuosa HNO_3 y NH_3 . Esta especie suele presentar un pico intenso precisamente entre $1040\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, tal y como se puede encontrar en trabajos previamente

publicados [21-23]. No obstante, dado que estos soportes son posteriormente impregnados con la sal de Pt y nuevamente calcinados, es poco probable que las posibles especies de NH_4NO_3 se mantengan en la superficie del catalizador final.

6.3.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los resultados de los análisis de XPS se muestran en la *Tabla 6.5*. Para analizar las muestras frescas calcinadas PtWAl se han elegido los orbitales $4d_{5/2}$ y $4f_{7/2}$ correspondientes al Pt y W, respectivamente. Dado que los orbitales Al 2p y Pt 4f se superponen, se ha seleccionado la línea Pt 4d para el tratamiento cuantitativo de datos, si bien se trata de una línea menos intensa y con menos referencias para la identificación de especies de Pt. Para todas las muestras, las energías de ligadura obtenidas (E_b) para el Pt 4d varían entre 315,0-315,8 eV, mientras que para el W 4f varían entre 35,3-35,6 eV.

De acuerdo con la literatura [24, 25], las energías de ligadura del Pt analizando la línea Pt $4d_{5/2}$ son de 314,2 eV para Pt (0), 315,3 para PtO y 317,0 eV, para PtO₂. Dado que el análisis se ha realizado a muestras calcinadas frescas, en la línea Pt $4d_{5/2}$ se observa una mejor correspondencia con la especie PtO en todos los catalizadores. No obstante, dado que el Pt presenta una gran facilidad para reducirse, tal vez el propio haz de rayos X haya reducido parcialmente el material durante el análisis y esto no haya permitido observar otras especies de Pt presentes [26].

La caracterización de superficies mediante XPS es un gran reto y conlleva una cierta dificultad para determinar las deconvoluciones de los picos asociados a las especies, así como su posterior identificación, que está basada fundamentalmente en literatura previa. Por este motivo, se considera que esta técnica no puede concluir con seguridad qué especies de Pt coexisten en los catalizadores estudiados.

En lo que concierne al W, en base a literatura, el valor de E_b del W $4f_{7/2}$ podría estar relacionado con diferentes especies. Algunos autores han sugerido que los valores en torno a 35,7 eV corresponden a especies de WO₃ [27, 28]. En nuestro caso, esto no ha sido observado en los resultados presentados en el apartado 6.3.1.4 *Espectroscopía Raman*. En algunos trabajos, en cambio, se sugiere la formación de especies de Al₂(WO₄)₃ [29]. Sin embargo, dada la baja temperatura de calcinación empleada (requisito para la formación de esta especie) se ha considerado poco probable su formación. Otros autores, en cambio, han relacionado este valor de energía de ligadura a especies WO_x/W [30], que sí estarían en línea con los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores empleados en este trabajo.

La intensidad de pico de los análisis se ha empleado para calcular los porcentajes máxicos de Pt y W en la superficie de la muestra. Así mismo, también se han calculado los ratios Pt/Al y W/Al.

En la *Tabla 6.5* se han incluido los valores de ratio atómico Pt/Al para la superficie del catalizador, determinados a partir de XPS, y para el *bulk* del catalizador, calculados a partir de los resultados de ICP-OES. Si se comparan dichos valores, puede observarse que los valores de ratio Pt/Al de la superficie del catalizador son similares a los del *bulk*, indicando una buena dispersión metálica del Pt, incluso para contenidos de W mayores al 10 % en peso [1], lo que estaría en línea con los resultados de quimisorción de CO (apartado 6.3.1.3 de este capítulo).

Tabla 6.5. Resultados obtenidos a partir del análisis XPS de las muestras frescas calcinadas

Muestra	E_b (Pt 4d _{5/2})	E_b (W 4f _{7/2})	Pt/Al _{sup.}	Pt/Al _{bulk} *	W/Al _{sup.}	W/Al _{bulk} *
5Pt10W(4)	315,5	35,4	0,011	0,009	0,022	0,021
5Pt10W(6)	315,0	35,5	0,012	0,010	0,023	0,022
5Pt10W(8)	315,6	35,5	0,013	0,010	0,023	0,020
5Pt10W(10)	315,8	35,6	0,012	0,010	0,023	0,020
5Pt10W*	315,6	35,4	0,010	0,010	0,029	0,024
5Pt15W*	315,4	35,4	0,011	0,012	0,041	0,037
5Pt20W*	315,5	35,3	0,011	0,011	0,063	0,049

*Valores de ratio atómico del bulk calculados a partir de los datos de ICP-OES

Los valores del ratio W/Al también son similares para la superficie y el *bulk* de los catalizadores para contenidos teóricos de W del 10 % en peso. Puede apreciarse que aumentar el contenido de W del 10 al 20 % supone un aumento del ratio W/Al_{sup} frente al ratio correspondiente al *bulk*. Esto, sin embargo, no parece afectar significativamente al Pt, cuyos ratios Pt/Al_{sup} y Pt/Al_{bulk} no se diferencian significativamente.

6.3.1.6. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los perfiles de TPR-H₂ se muestran en la *Figura 6.4* agrupándolos en función del pH de impregnación del Pt (izquierda) y según el contenido en W y pH de impregnación de éste (derecha). Se realizó un ajuste de tipo gaussiano de cuatro picos para la deconvolución de la curva de consumo de H₂ desde -60 a 400 °C.

En primer lugar, observando la *Figura 6.4* (izquierda) se puede corroborar que un pH básico favorecería la incorporación de las especies metálicas presentes en el complejo catiónico de Pt en mayor medida que un pH ácido, presentando perfiles de consumo de H₂ superiores para los pH 8 y 10.

En la literatura [1], se propone que los dos primeros picos (color gris), cuyos máximos aparecen a temperaturas entre -40 y 7 °C, podrían estar asociados a la reducción de las partículas de óxido de Pt, cuyas temperaturas de reducción se verían reducidas notablemente por la incorporación de óxidos de tungsteno. Los análisis de XPS mostrados con anterioridad únicamente identificaron la existencia de PtO en los catalizadores calcinados, hecho que estaría en concordancia con el precursor catalítico empleado, del mismo estado de oxidación. Por tanto, se consideraría que el Pt no ha formado especies nuevas con estados de oxidación superiores que pudieran presentar picos adicionales de reducción.

En el trabajo de García-Fernández et al. [1] se propuso que el descenso en la temperatura de reducción de las especies de Pt indicaría la existencia de una fuerte interacción electrónica entre los óxidos de Pt y W, produciendo especies más fácilmente reducibles de óxido de Pt. Esto también se observó en el trabajo de Wu et al. [17], que proponía que la adición de WO_x a un soporte de γ -Al₂O₃ y la interacción de dicho WO_x con el Pt, permitían formar nuevas especies reducibles de óxido de Pt, denominadas como PtO_δ, no presentes en ausencia de W. Por tanto, los picos que aparecen a menor temperatura para todos los catalizadores

podrían estar asociados a una primera reducción del PtO a un estado intermedio de oxidación, PtO_δ, y posterior reducción a Pt.

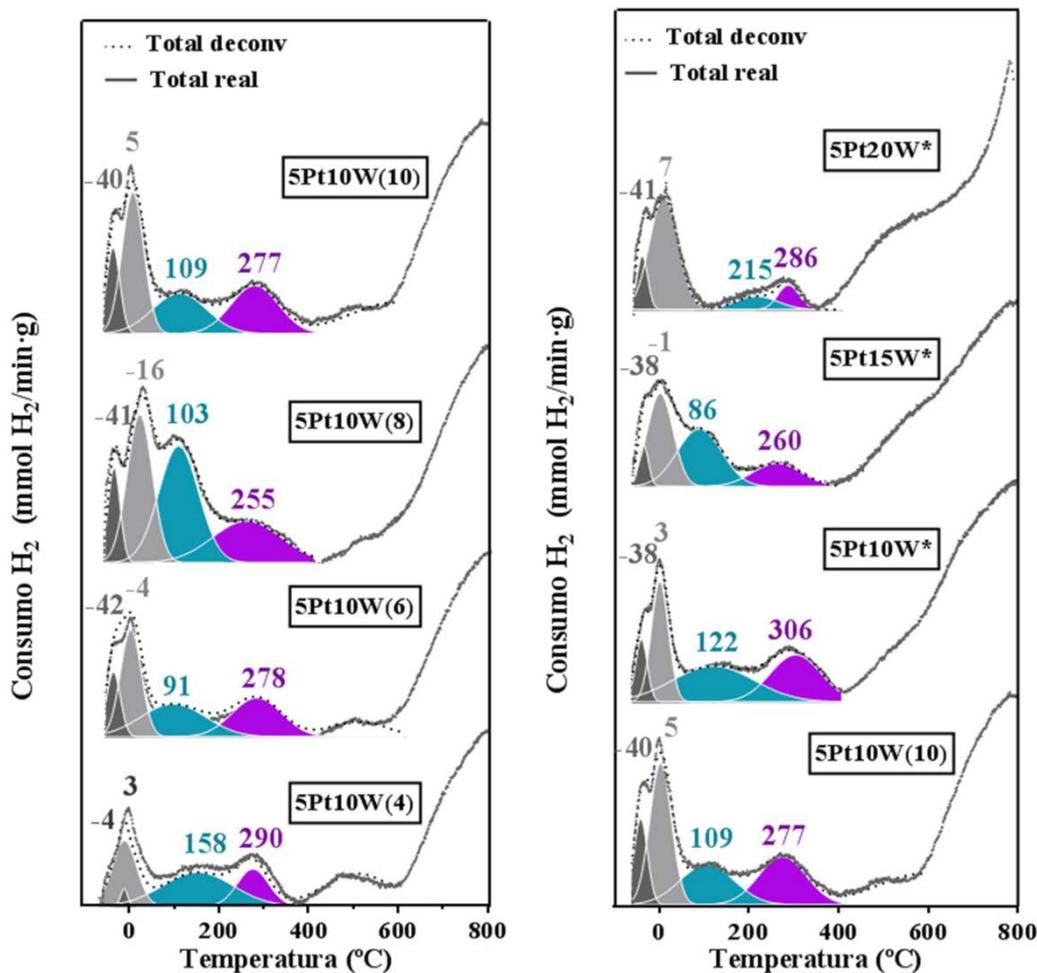


Figura 6.4. Perfiles de TPR-H₂ para los diferentes catalizadores

El pico localizado a temperaturas entre 91 y 215 °C (pico de color azul) podría corresponder al H₂ consumido por el denominado efecto “*hydrogen spillover*” que tiene lugar gracias a la interacción PtO_x-WO_x. Este efecto de “derrame de hidrógeno” consiste en la quimisorción disociativa del H₂ en sus átomos constituyentes en la superficie del metal, seguida de la migración de dichos átomos hacia la superficie, donde difunde a través de ésta o del *bulk* del material. En trabajos previos [1, 26], se observó que la presencia de Pt en catalizadores Pt/WO_x-Al₂O₃ facilita este esparcimiento de las moléculas de H₂ por el catalizador, disminuyendo la temperatura de reducción de las especies de WO_x notablemente al aumentar el contenido en Pt [31]. Algunos autores propusieron que los átomos de W estarían coordinados en sus estados 4, 5 y 6 en función de la densidad de W de los catalizadores y, también, en función de su contenido en humedad [26, 32]. Fue observado, tanto para muestras que contenían nanopartículas de WO₃, como para muestras en las que únicamente había presentes redes de WO_x, que la reducción tenía lugar en varias etapas (WO₃ → WO_{2,9} → WO₂ → W) [26, 32].

En la primera etapa de reducción, los politungstatos sufrirían una leve reducción desde WO₃ a WO_{2,9}, mostrando valores de máximos de temperaturas entre 255 y 306 °C para los

catalizadores de este trabajo (picos de color morado). La segunda etapa de reducción, desde $WO_{2,9}$ a WO_2 , se llevaría a cabo a temperaturas entre 400 y 600 °C, mientras que la reducción de WO_2 se llevaría a cabo a temperaturas superiores a 600 °C.

Puede observarse en los perfiles de reducción de las muestras 5Pt10W*, 5Pt15W* y 5Pt20W* que al incorporar un mayor contenido en W el efecto de “derrame de hidrógeno” va disminuyendo, lo que podría implicar a su vez una menor interacción PtO_x-WO_x . Se aprecia, además, que el último pico asociado a la reducción de $WO_3 \rightarrow WO_{2,9}$ se solaparía con el correspondiente a la reducción del $WO_{2,9} \rightarrow WO_2$, lo que podría indicar una menor reducibilidad de esta especie de politungstatos.

Los grados de reducción de los catalizadores se muestran en la *Tabla 6.6* y se han calculado para dos escenarios diferentes. En primer lugar, en (1) se ha realizado el cálculo considerando únicamente el consumo experimental de H_2 por los picos asociado a partículas de Pt (PtO_{exp}) y el consumo teórico en la *redox* de PtO/Pt ($PtO_{teó}$). A continuación, la columna (2) muestra el grado de reducción considerando que el consumo experimental se ha compuesto por la contribución del PtO_{exp} y del H_2 consumido por el “derrame de hidrógeno” entre las partículas de óxido de Pt y la red de WO_x ($PtO_xWO_x^{H\ spill}$), con respecto al consumo $PtO_{teó}$.

Tabla 6.6. Cálculo de grado de reducción considerando dos escenarios diferentes de reducción

Catalizador	(1) $\frac{PtO_{exp}}{PtO_{teó}}$	(2) $\frac{PtO_{exp} + PtO_xWO_x^{H\ spill}}{PtO_{teó}}$
5Pt10W(4)	49	134
5Pt10W(6)	68	113
5Pt10W(8)	91	179
5Pt10W(10)	86	132
5Pt10W*	61	105
5Pt15W*	60	97
5Pt20W*	64	95

En el caso del escenario (1), se han obtenidos grados de reducción menores del 100 % en todos los casos, lo que indicaría que no todo el Pt presente en el catalizador se encuentra como partículas reducibles a temperaturas inferiores a 7 °C. Si se observan los catalizadores PtW, en los que se ha variado el pH de impregnación del Pt, únicamente los catalizadores impregnados a pH básico muestran un valor más cercano al 100 %, lo que indicaría que el Pt incorporado ha formado más especies de óxido de Pt libres que los catalizadores impregnados a pH ácido.

Considerando los valores de grado de reducción calculados en el escenario (2), en los que se ha considerado el H_2 experimental consumido en el “derrame de hidrógeno”, todos los catalizadores PtW superan el 100 % de grado de reducción, indicando que parte del óxido de Pt se encuentra interaccionando con el WO_x y produciendo el efecto de “derrame de hidrógeno”, que contribuiría al consumo de este gas, dando como resultados grados de reducción superiores al 100 %. Esto es especialmente notable para el catalizador 5Pt10W(8) lo que podría ser un indicativo de la mejor incorporación del Pt, generando así un mayor efecto de “derrame de hidrógeno”.

Por otro lado, observando los resultados del grado de reducción correspondientes a los catalizadores PtW*, las tendencias de los grados de reducción que se dan en el escenario (1) son análogas a las comentadas anteriormente para los catalizadores PtW. Sin embargo, las correspondientes al escenario (2) varían. En este caso, se alcanzan valores cercanos al 100 % en los tres catalizadores. Esto podría reflejar un menor efecto de “derrame de hidrógeno” para éstos, lo que implicaría que el consumo de H₂ estaría relacionado únicamente con la reducción de las especies de óxido de Pt en interacción con el WO_x y la contribución por el “derrame de hidrógeno” para estos catalizadores se vería minimizada.

6.3.1.7. Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃)

La acidez total de los soportes WAl se determinó mediante TPD-NH₃. Los resultados se muestran en la *Tabla 6.7*. Puede observarse que se trata de soportes de notable acidez, que no presentan diferencias significativas entre ellos en cuanto a acidez total.

Tabla 6.7. Acidez total y distribución de centros ácidos en los soportes WAl

	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez total ^a ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)	% Muy débiles (T1)	% Débiles (T2)	% Medios (T3)
10WAl	1195	4,03	30 (85)	27 (143)	43 (379)
10W*Al	1207	5,68	24 (87)	26 (136)	50 (367)
15W*Al	1003	4,69	21 (92)	32 (155)	47 (366)
20W*Al	1120	6,36	17 (92)	28 (157)	55 (389)

^a Valores de acidez corregidos considerando la superficie específica de los soportes WAl

A partir de la deconvolución de los perfiles de desorción (*Figura 6.5*) en todos los soportes WAl y W*Al se han distinguido tres tipos de centros ácidos en función de su fortaleza: muy débiles (30-100 °C), débiles (100-300 °C) y medios (300-700 °C), si bien no se puede garantizar la estabilidad del catalizador para temperaturas superiores a 450 °C (temperatura de calcinación de los soportes WAl).

Los valores de acidez total difieren de los obtenidos anteriormente por el grupo de investigación, siendo superiores en este trabajo [3]. Esto puede ser debido a que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleada para este trabajo era diferente que la que utilizaron en investigaciones previas [1], especialmente en valores de superficie específica, lo que podría afectar a las propiedades ácidas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el caso de dicho trabajo previo, la muestra 8WAl presentaba un valor en torno a 110 m²/g frente al valor de superficie específica de la muestra 10WAl de este trabajo, 216 m²/g.

Al observar las muestras 10WAl y 10W*Al, puede determinarse que la impregnación del W a pH 1,5 disminuye la concentración de centros muy débiles, aumentando la concentración de centros de fortaleza media. Así mismo, un aumento en la carga teórica de W supone igualmente un descenso progresivo en la concentración de centros muy débiles, mientras que para los centros débiles y medios existe un máximo y mínimo, respectivamente, para el soporte 15W*Al.

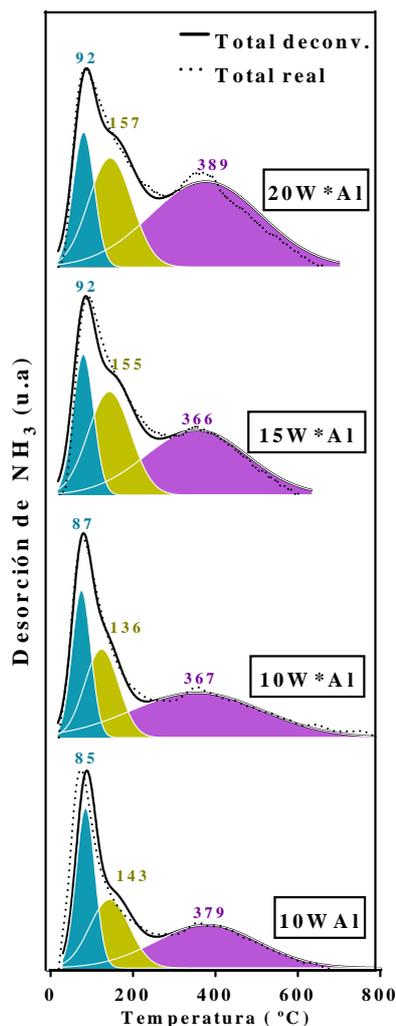


Figura 6.5. Perfiles deconvolucionados de desorción de NH_3 de los soportes WAl

6.3.1.8. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (IR-Pyr)

Para determinar la distribución de centros ácidos tipo Lewis y Brønsted se realizó espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida. Se eligió esta molécula por su capacidad para adsorber de manera selectiva en ambos centros ácidos. Así mismo, se realizaron ensayos a diferentes temperaturas entre 150-300 °C con el objeto de determinar la fortaleza de dichos centros ácidos.

Los espectros resultantes de esta técnica se muestran en la Figura 6.6, en los se encuentran indicados los diferentes centros de adsorción de la piridina. Los centros Lewis que interaccionan con la piridina (LPy) se encuentran en torno a 1615, 1495 y 1450 cm^{-1} . Por otra parte, los centros Brønsted (BPy) pueden encontrarse en torno a 1630 y 1540 cm^{-1} , siendo este segundo pico típicamente más intenso. Finalmente, la piridina fisisorbida en el soporte (PPy) aparece a números de onda de 1600 y 1580 cm^{-1} [33].

De acuerdo con los espectros, se puede observar que todos ellos muestran una clara acidez tipo Lewis proporcionada por la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [34, 35]. La acidez tipo Brønsted aportada por

la adición de W al soporte es poco significativa y únicamente se observan picos más intensos asociados a estos centros ácidos para la muestra 20W*Al.

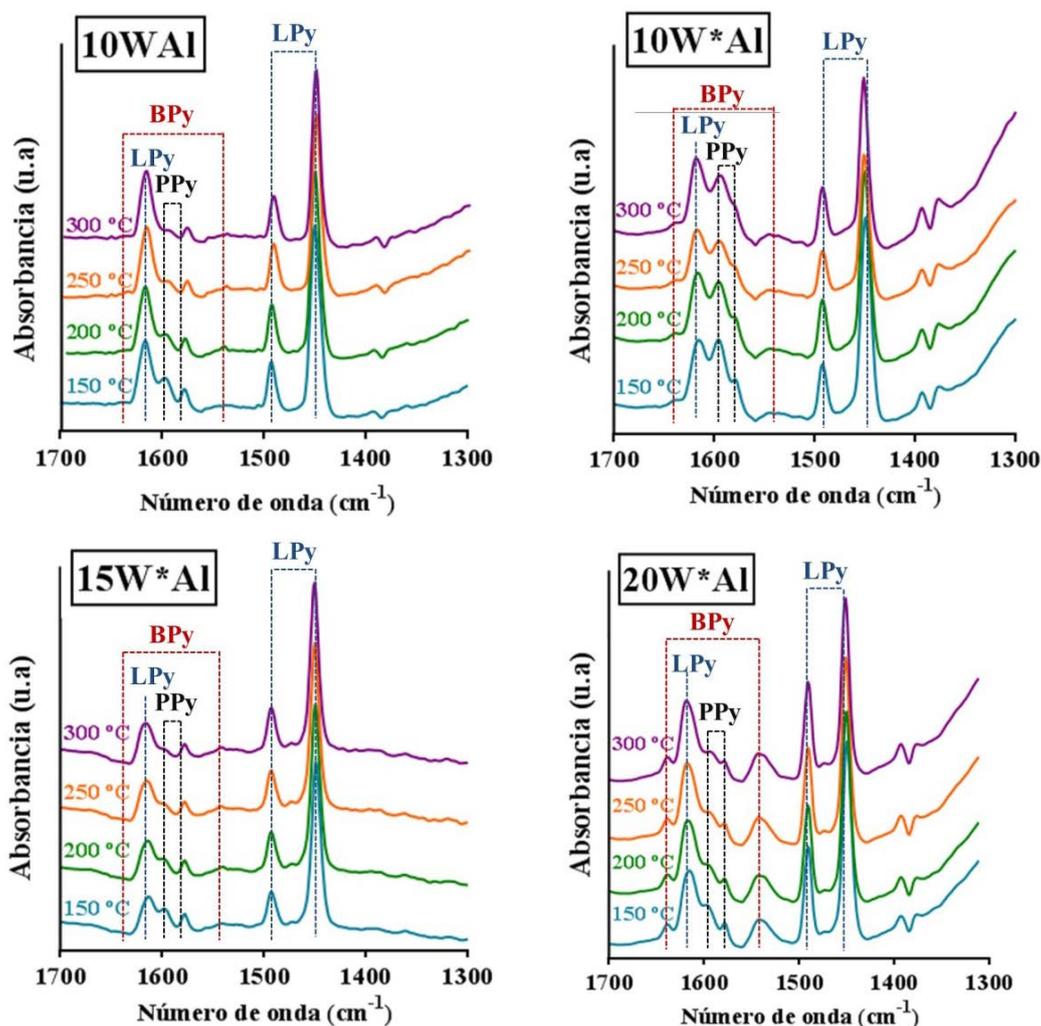


Figura 6.6. Espectros de DRIFT de los diferentes soportes

Algunos trabajos previamente publicados han estudiado la correlación entre la estructura de las especies WO_x y la acidez del catalizador $WO_x-Al_2O_3$ [36, 37]. En ellos se sugería que la acidez Brønsted aportada por la $\gamma-Al_2O_3$ era baja y que ésta era despreciable para densidades de W inferiores a $1,4 \text{ at}_W \cdot \text{nm}^{-2}$. Si se recuerdan los valores de densidad de W para estos soportes (Tabla 6.3), se puede observar que, en el caso de este trabajo, la acidez tipo Brønsted es muy baja incluso para valores de densidad superiores a lo que sugieren en estos trabajos.

Para calcular los ratios Brønsted/Lewis (B/L) se han empleado las áreas integradas de absorbancia de los picos a 1540 y 1450 cm^{-1} asociados a los centros Brønsted y Lewis, respectivamente. Comparando dichos valores de ratio, mostrados en la Tabla 6.8, se puede observar que para un mismo contenido de 10 % de W, la impregnación ácida (10W*Al) permite aumentar el ratio B/L discretamente en comparación con el soporte impregnado a pH básicos (10WAl). Así mismo, aumentar el contenido de W supone un aumento en el ratio B/L, que se incrementa notablemente para contenidos del 20 % en peso de W.

Tabla 6.8. Valores de ratio Brønsted/Lewis a diferentes temperaturas

	Ratio Brønsted/Lewis (B/L)			
	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
10WAl	0,043	0,050	0,051	0,052
10W*Al	0,058	0,078	0,102	0,130
15W*Al	0,078	0,082	0,081	0,092
20W*Al	0,246	0,274	0,294	0,310

Resulta interesante observar también cómo varía el ratio B/L al aumentar la temperatura, siendo especialmente destacable para el soporte 20W*Al. Si se representan las absorbancias correspondientes a los centros Brønsted (1540 cm^{-1}) y Lewis (1450 cm^{-1}) frente a la temperatura (Figura 6.7), puede observarse que los centros Lewis descienden notablemente conforme se aumenta la temperatura de ensayo desde 150 a 300 °C, indicando que se trata de centros de fortaleza media-baja. Mientras, los centros Brønsted presentan una tendencia ligeramente descendente, aunque poco significativa, por lo que se podría considerar que los centros ácidos Brønsted muestran una mayor fortaleza que los Lewis.

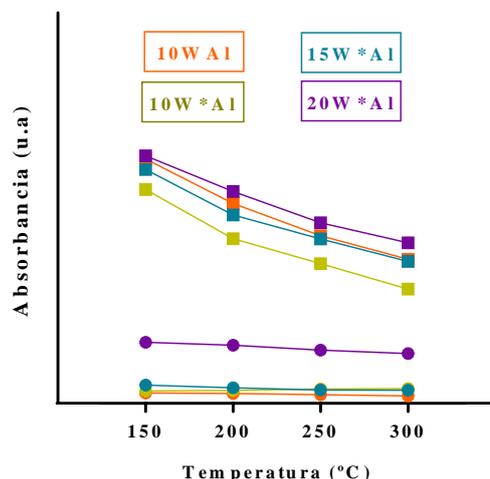


Figura 6.7. Evolución con la temperatura de los centros ácidos Lewis (-■-) y Brønsted (-●-)

Este resultado estaría en línea con los resultados obtenidos en los análisis de TPD-NH₃ (6.3.1.7), mostrando centros ácidos de fortaleza moderada, que estarían formados fundamentalmente por centros Lewis, salvo para el soporte 20W*Al que mostraría también una cierta acidez Brønsted de carácter medio-fuerte.

En el trabajo de Triwahyono et al. [38], donde se estudiaron las propiedades ácidas de sistemas WO₃-ZrO₂ y Pt/WO₃-ZrO₂, observaron, en primer lugar, que al exponer estos sistemas catalíticos a piridina en una atmósfera reductora, se formaban nuevos centros Brønsted, fenómeno que también fue apreciado por otros autores [39]. Así mismo, en dicho trabajo también se estudió el efecto del calentamiento en vacío, donde pudieron determinar que éste presentaba un efecto negativo para la formación de centros Brønsted. Más concretamente, indicaban que al calentar en vacío una muestra previamente expuesta a H₂ y piridina, el ratio B/L disminuía notablemente por la disminución de centros Brønsted, en beneficio de los Lewis.

En el presente trabajo, no fue posible realizar experimentalmente la exposición simultánea de la muestra a H_2 y a piridina, pues ésta era evacuada realizando vacío en el sistema. Este hecho supone una posible desventaja para el estudio de estos sistemas catalíticos, pues no permite apreciar la formación *in-situ* de esos centros Brønsted por asistencia del H_2 . Así mismo, tanto la adsorción de piridina como las sucesivas etapas de calentamiento, se llevaron a cabo operando en vacío, por lo que es posible que los centros Brønsted hayan presentado tan poca intensidad por el efecto negativo de trabajar en estas condiciones.

6.3.2. Actividad catalítica

El estudio de la actividad catalítica se ha realizado con el objetivo de elegir los catalizadores más adecuados para el proceso de hidrogenólisis de glicerina. En todos los casos los productos de reacción fueron únicamente 1,3-PDO, 1,2-PDO y productos derivados de la hidrogenólisis de dichos PDOs: 1-PO y 2-PO. No se obtuvieron en ninguno de los experimentos trazas de acetol, etilenglicol u otros compuestos derivados de la glicerina.

Se empleó un sistema experimental formado por seis reactores tipo *batch* y los productos líquidos fueron cuantificados mediante GC/FID empleando la técnica del patrón interno, descritos previamente en el *Capítulo 3 (apartado 3.4.1.2)*. Cabe mencionar que en algunos de los resultados obtenidos se observan ciertas diferencias entre el sumatorio de rendimientos a los diferentes compuestos con respecto a los valores de χ_{gli} . En los experimentos realizados en fase acuosa, se trata de diferencias correspondientes al propio error experimental, menores del 5 %. Al emplear un disolvente orgánico, se ha observado en algún caso diferencias algo superiores por la mayor volatilidad de la mezcla.

6.3.2.1. Influencia del pH de impregnación del Pt

La influencia del pH de impregnación del Pt en la actividad catalítica se estudió empleando diferentes alimentaciones. Para todos los casos las condiciones de operación fueron 200 °C, 55 bar H_2 iniciales, una relación $m_{glicerina}/m_{catalizador}$ de 3, una agitación a 550 rpm y 4 horas de duración.

En primer lugar, se utilizó 5 % glicerina/agua para determinar cuál era el catalizador más adecuado. Posteriormente, se estudió la influencia de la concentración de glicerina en la alimentación (5-20 %). Por último, para corroborar el mecanismo de reacción seguido por los catalizadores se empleó 5 % 1,2-PDO/agua como alimentación.

1. Estudio comparativo alimentando glicerina/agua

En la *Figura 6.8* se muestran los valores de conversión de glicerina alcanzados (χ_{gli}), así como los diferentes rendimientos a productos líquidos (Y_A).

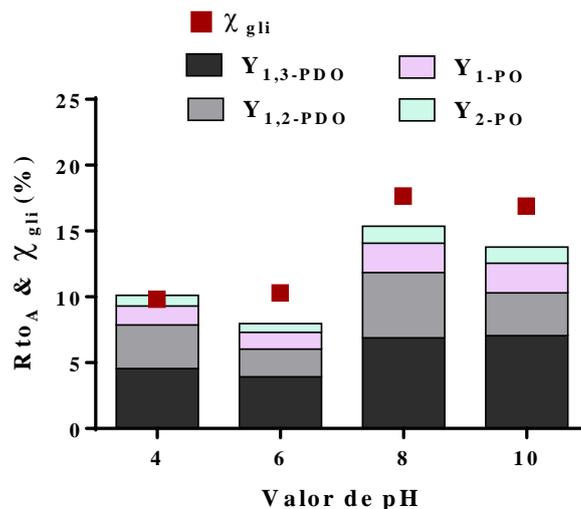


Figura 6.8. Influencia del pH de impregnación del Pt en la hidrogenólisis de glicerina

Puede verse como los catalizadores con Pt impregnado a pH básicos resultan más activos globalmente para este proceso. Esto podría estar relacionado con la mejor adsorción de las especies de Pt durante la síntesis de los catalizadores a pH básicos que ácidos, previamente descrito en el apartado 6.2.2. *Preparación de soportes y catalizadores*. Si bien no existen diferencias significativas entre los diferentes valores de rendimiento a 1,3-PDO ($Y_{1,3-PDO}$) al emplear pH 8 o 10, sí puede observarse que la formación de 1,2-PDO se ve más fomentada a pH 8.

En la *Tabla 6.9* se muestra más detalladamente los resultados de χ_{gli} y los diferentes rendimientos a PDOs, así como el ratio entre 1,3-PDO/1,2-PDO. Efectivamente, se corrobora que los dos catalizadores impregnados a pH básicos, 8 y 10, presentan una actividad superior, siendo el ratio entre los dos PDOs la mayor diferencia entre ellos.

El hecho de que los dos catalizadores impregnados a pH básicos hayan mostrado un mayor consumo de H_2 en los análisis de TPR- H_2 que los otros impregnados a pH ácidos (*Figura 6.4*) podría estar relacionado con la mayor presencia de especies reducibles de Pt, que podrían favorecer la catálisis del proceso, siendo el catalizador 5Pt10W(8) el que muestra un perfil de consumo de H_2 mayor. Además, se puede observar que pese a que el contenido real de Pt es similar para los catalizadores impregnados a pH 6, 8 y 10 (*Tabla 6.2*), es éste último el que muestra un menor tamaño de cristalita con respecto a los otros tres (*Tabla 6.4*).

Tabla 6.9. Actividad para diferentes pH de impregnación de Pt en la hidrogenólisis de glicerina

	χ_{gli} (%)	$Y_{1,3-PDO}$ (%)	$Y_{1,2-PDO}$ (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
5Pt10W(4)	9,65	4,55	3,32	1,37	1,43	0,82	1,75
5Pt10W(6)	10,14	3,93	2,10	1,87	1,27	0,67	1,89
5Pt10W(8)	17,52	6,89	4,95	1,39	2,23	1,29	1,74
5Pt10W(10)	16,74	7,06	3,24	2,18	2,26	1,22	1,85

Pese a que en términos de χ_{gli} no existen diferencias significativas entre estos dos pH y dado que nuestro objetivo es obtener 1,3-PDO de manera selectiva (implicando esto la minimización de la producción de 1,2-PDO), se eligió como pH óptimo para la impregnación del Pt el pH 10.

2. Influencia de la concentración de glicerina para el catalizador 5Pt10W(10)

De acuerdo a los resultados previamente mostrados, se empleó el catalizador 5Pt10W(10) para realizar el estudio de la influencia de la concentración de glicerina para este sistema catalítico. Se probaron dos alimentaciones adicionales de 10 y 20 % glicerina/agua. La Figura 6.9 y Tabla 6.10 muestran los resultados de estos experimentos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, pueden observarse diferencias poco significativas en términos de conversión y rendimientos. Sí se aprecia que al aumentar la concentración de glicerina en la alimentación, existe un aumento de rendimiento a 1,2-PDO y una disminución del ratio entre PDOs.

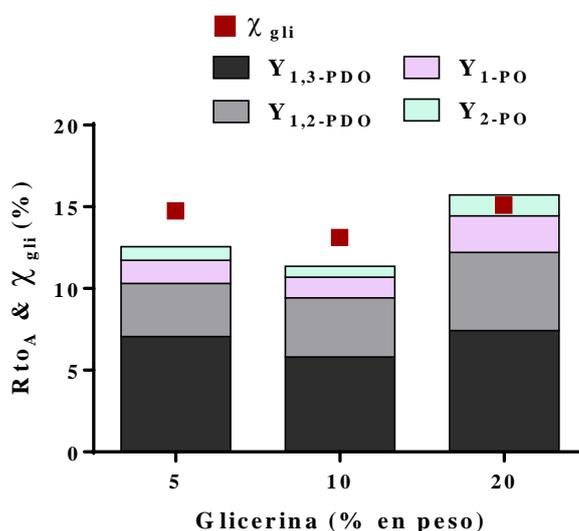


Figura 6.9. Influencia de la concentración de glicerina para el catalizador 5Pt10W(10)

Estos resultados están en línea con las tendencias observadas en la literatura, en las que se destacaba que la concentración de glicerina no es una variable crítica para este proceso [40], especialmente considerando los rangos de concentración estudiados en este trabajo. Así mismo, el aumento en el rendimiento a 1,2-PDO al aumentar la concentración de glicerina también se ha observado en trabajos previos en la hidrogenólisis de glicerina [41], haciendo disminuir el ratio 1,3-PDO/1,2-PDO.

Tabla 6.10. Actividad para diferentes concentraciones de glicerina empleando 5Pt10W(10)

	χ_{gli} (%)	$Y_{1,3-PDO}$ (%)	$Y_{1,2-PDO}$ (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
5 %	16,74	7,06	3,24	2,18	2,26	1,22	1,85
10 %	13,11	5,81	3,61	1,61	1,95	1,22	1,59
20 %	15,09	7,43	4,78	1,55	2,55	5,60	0,46

Por tanto y en base a estos resultados, se continuará empleando la alimentación del 5 % glicerina/agua para el resto de la experimentación.

6.3.2.2. Influencia del pH de impregnación del W

Tras determinar que la impregnación del Pt a pH 10 permite mejorar el ratio 1,3-PDO/1,2-PDO se decidió estudiar el pH de impregnación del W y preparar diferentes soportes modificados.

Como ya se ha comentado en el apartado 6.2.2. *Preparación de soportes y catalizadores*, la impregnación del W a pH ácido controlado (1,5) permitió incorporar una mayor cantidad de W a la γ -Al₂O₃ evitando la aparición de NPs de WO₃. Así, se prepararon tres soportes nuevos: 10W*, 15W* y 20W*. Se incorporó en todos los casos una carga teórica de 5 % Pt impregnado a pH 10 controlado.

1. Estudio comparativo empleando glicerina/agua como alimentación

Para determinar la influencia del pH de impregnación del W en la actividad catalítica, así como la influencia de la cantidad de W incorporada en el soporte, se realizaron experimentos de hidrogenólisis de glicerina empleando las mismas condiciones experimentales que las del apartado 6.3.2.1. *Influencia del pH de impregnación del Pt* (200 °C, 55 bar H₂ inicial, 5 % glicerina/agua, 0,15 g catalizador, 550 rpm, 4 horas).

En la *Figura 6.10* y *Tabla 6.11* se muestran los resultados para este apartado. Puede observarse claramente que para un mismo contenido de W del 10 % en peso no se aprecian diferencias significativas en términos de χ_{gli} , aunque se produce un ligero ascenso en los valores de $Y_{1,3-PDO}$ cuando realiza la impregnación a pH 1,5. Sin embargo, al realizar la impregnación de W a pH 1,5 y aumentar el contenido en W, sí se observan cambios notables de actividad catalítica.

En primer lugar y de forma más que destacable, se aprecia un contenido del 15 % en peso de W permite conseguir conversiones superiores al 63 % y aumentar el $Y_{1,3-PDO}$ de manera muy destacable hasta 33,37 %, llegando casi a triplicar el ratio 1,3-PDO/1,2-PDO con respecto al catalizador 5Pt10W*. Este aumento de actividad catalítica también se ve reflejado en los valores de Y_{1-PO} , producto de la hidrogenólisis del 1,3-PDO, corroborando la elevada capacidad del catalizador 5Pt15W* para deshidratar el grupo hidroxilo secundario de la molécula.

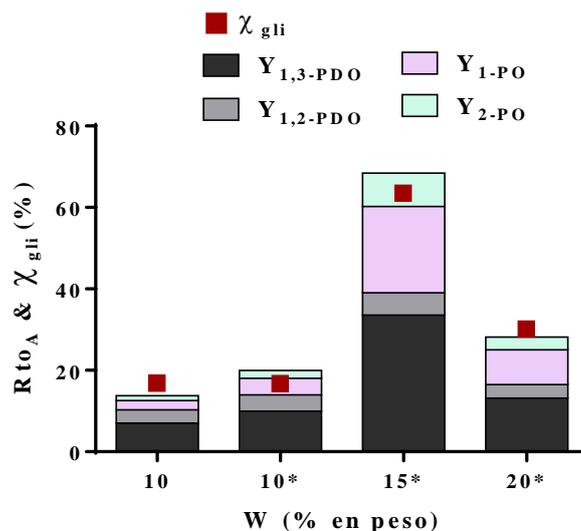


Figura 6.10. Influencia del pH de impregnación y contenido de W en la hidrogenólisis de glicerina

Tras este gran salto en actividad, aumentar el contenido en W hasta un 20 % en peso produce un efecto negativo tanto en la actividad catalítica, como en la producción de 1,3-PDO y el ratio entre los PDOs, si bien se alcanzan valores mayores que para el catalizador 5Pt10W*.

Tabla 6.11. Actividad e influencia del pH de impregnación de W y contenido de W en la hidrogenólisis de glicerina

	χ_{gli} (%)	Y _{1,3-PDO} (%)	Y _{1,2-PDO} (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y _{1-PO} (%)	Y _{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
5Pt10W(10)	16,74	7,06	3,24	2,18	2,26	1,22	1,85
5Pt10W*	16,68	9,97	4,00	2,49	4,08	1,93	2,11
5Pt15W*	63,52	33,37	5,49	6,08	21,18	8,21	2,58
5Pt20W*	30,10	13,18	3,30	3,99	8,57	3,14	2,73

Como ya se ha comentado en la Introducción de este capítulo, el W presenta diferentes roles, entre ellos se encuentra su función como centro de anclaje de grupos OH, donador de protones y estabilizador del carbocatión secundario.

Previamente se pudo observar en los resultados de TPD-NH₃ (apartado 6.3.1.7) que no existían diferencias significativas de acidez total para los soportes WA1. Así mismo, el IR-Pyr (apartado 6.3.1.8) mostró que el soporte 20W* es el que presenta mayor acidez tipo Brønsted, siendo poco significativa para el resto de soportes. De acuerdo a la literatura, en varios estudios se comprobó que la acidez tipo Brønsted era crítica para la formación de 1,3-PDO dado que el intermedio de reacción, 3-hidroxipropanal, se forma a partir de la deshidratación de la glicerina en este tipo de centros ácidos [5, 42, 43]. Sin embargo, en nuestro caso los resultados de actividad y selectividad a 1,3-PDO no están en línea con lo propuesto en esos trabajos y son independientes de la acidez. Esto podría estar indicando que se está siguiendo otra ruta de reacción en la que los centros Brønsted no estarían involucrados directamente.

En base a literatura reciente, existen trabajos en los que se ha estudiado otra ruta para obtener 1,3-PDO a partir de glicerina mediante hidrogenólisis directa [44, 45]. Este mecanismo

ya fue propuesto por Nakagawa et al [46] empleando catalizadores Ir-ReO_x/SiO₂ en el que en primer lugar, la glicerina se adsorbía en la superficie del ReO_x mediante el grupo -CH₂OH, formando un alcóxido terminal. Posteriormente, el hidruro (H) procedente de la disociación del H₂ sobre las partículas de Ir atacaba al carbono secundario de la glicerina para romper el enlace C-O. Finalmente, la hidrólisis del alcóxido reducido liberaba el producto, el 1,3-PDO. Los cambios en la superficie estructural del ReO_x modificaban el modo de coordinación de la glicerina, afectando directamente a la actividad y la selectividad a productos.

Observando los resultados presentados en este trabajo, es posible que en nuestro proceso se esté llevando a cabo esta hidrogenólisis directa en lugar de la obtención del 1,3-PDO por deshidratación de 3-hidroxiopropanal, que además no fue detectado en el GC/FID en ningún caso. De ser así, la estructura del WO_x tendría fundamentalmente como rol el ser un centro de anclaje de la glicerina, perdiendo relevancia el hecho de que aporte una cierta acidez Brønsted en algunos casos.

Si a su vez se observan los resultados de Raman (apartado 6.3.1.4), se podría corroborar que los resultados de actividad están en línea con los de esta técnica. Los soportes 10W* y 20W* presentan una fase posiblemente asociada a NH₄NO₃ que no se encuentra presente en el soporte 15W*. Esa fase podría afectar a la estructura superficial del WO_x y alterar la capacidad de anclaje de la glicerina en éste y, por tanto, a su actividad, apreciándose que a mayor intensidad del pico asociado a NH₄NO₃, menor es la conversión de glicerina y Y_{1,3-PDO}.

2. Estudio mecanístico empleando 1,2-PDO y 1,2-BDO/agua como alimentaciones

Para corroborar el mecanismo de reacción seguido por estos catalizadores en el que existe ruptura preferencial del enlace C-O en el carbono secundario, se emplearon dos alimentaciones diferentes: 1,2-PDO y 1,2-BDO. Para ambos casos se emplearon alimentaciones del 5 % en agua y las mismas condiciones experimentales que en los casos anteriores (200 °C, 55 bar H₂ inicial, 0,15 g catalizador, 550 rpm, 4 horas). Los resultados se muestran en la *Figura 6.11* y *Tabla 6.12*.

Para los experimentos realizados con 1,2-PDO los productos de reacción obtenidos fueron únicamente 1-PO y 2-PO. Análogamente, para la alimentación de 1,2-BDO los productos de reacción fueron 1-butanol (1-BO) y 2-butanol (2-BO).

Puede observarse que para ambas alimentaciones las tendencias globales de actividad son muy similares y corroboran, en primer lugar, que el catalizador 5Pt15W* presenta una actividad superior a la del resto de catalizadores. Así mismo, también muestra un mayor rendimiento a productos derivados de la ruptura del carbono secundario (1-PO y 1-BO).

No obstante, este catalizador también presenta un máximo de rendimiento de productos derivados de la ruptura del carbono primario (2-PO y 2-BO). Si bien se trata de valores de rendimiento inferiores a los obtenidos para el 1-PO y 1-BO, implican que este catalizador no presente un máximo en los ratios de 1-PO/2-PO y 1-BO/2-BO. En el caso de la alimentación de 1,2-PDO, las diferencias entre los ratios 1-PO/2-PO son poco significativas, mientras que éstas se incrementan cuando se alimenta 1,2-BDO.

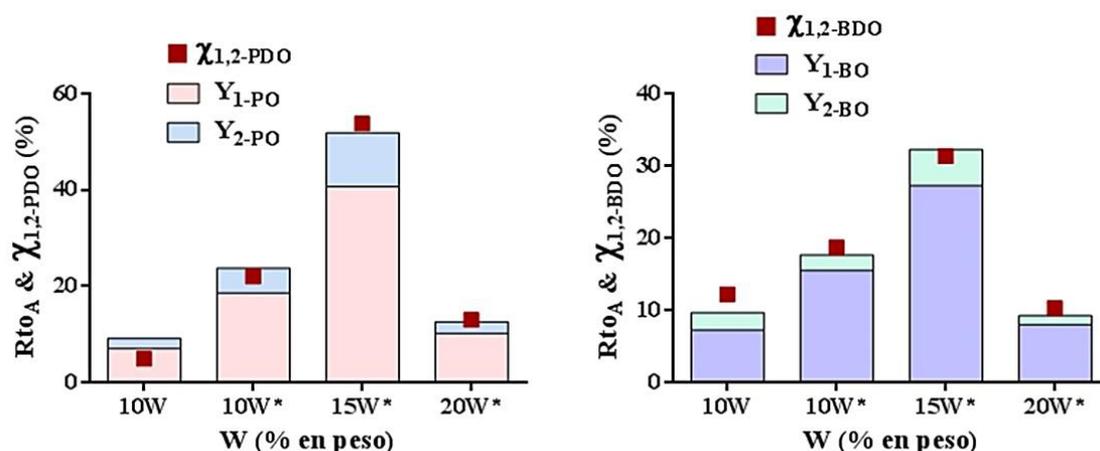


Figura 6.11. Influencia del pH de impregnación y contenido de W en la hidrogenólisis de 1,2-PDO (izquierda) y 1,2-BDO (derecha)

De esta manera, se corrobora que el catalizador 5Pt15W* es, además del más activo, el que mayor rendimiento a productos de deshidratación del carbono secundario produce, mostrando una tendencia general de actividad muy similar a la observada empleando glicerina como alimentación.

Tabla 6.12. Resultados de hidrogenólisis de 1,2-PDO (superior) y 1,2-BOD (inferior) para diferentes pH de impregnación y contenidos de W

Alim: 1,2-PDO	$\chi_{1,2-PDO}$ (%)	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
5Pt10W(10)	4,80	7,02	2,13	3,30
5Pt10W*	21,97	18,52	5,20	3,56
5Pt15W*	53,80	40,67	11,17	3,64
5Pt20W*	12,94	10,16	2,36	4,30
Alim: 1,2-BDO	$\chi_{1,2-BDO}$ (%)	Y_{1-BO} (%)	Y_{2-BO} (%)	Ratio 1-BO/2-BO
5Pt10W(10)	12,15	7,21	2,45	2,94
5Pt10W*	18,68	15,48	2,17	7,13
5Pt15W*	31,31	27,21	5,04	5,40
5Pt20W*	10,25	7,98	1,24	6,45

6.3.2.3. Influencia del contenido en Pt

Tras determinar que el soporte 15W* con el 15 % de W impregnado a un pH de 1,5 resultaba el más activo para el proceso de hidrogenólisis de glicerina, se probaron también diferentes contenidos de Pt, preparando dos catalizadores adicionales con 2,5 y 10 % en peso de Pt, denominados 2,5Pt15W* y 10Pt15W*, respectivamente.

Las condiciones de experimento son nuevamente las mismas (200 °C, 55 bar H₂ inicial, 5 % glicerina/agua, 0,15 g catalizador, 550 rpm, 4 horas). Los resultados se muestran en la *Figura 6.12* y *Tabla 6.13*.

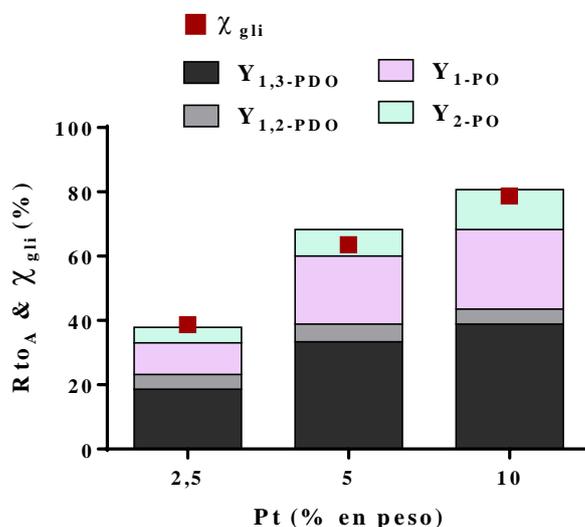


Figura 6.12. Influencia del contenido de Pt para catalizadores Pt15W*Al

Tal y como se había observado en trabajos previos [1], aumentar el contenido en Pt supone un aumento casi lineal de conversión de glicerina, aumentando desde 38,63 % para el catalizador con un 2,5 % Pt, hasta alcanzar 78,68 % para el catalizador 10Pt15W*.

Los valores de $Y_{1,3-PDO}$ también aumentan conforme se aumenta el contenido en Pt, aunque a partir del 5 % las diferencias no son tan significativas. La producción de 1,2-PDO no parece verse tan afectada como la de su isómero, aumentando el valor del ratio 1,3-PDO/1,2-PDO notablemente al incrementar el contenido en Pt.

Tabla 6.13. Actividad para contenidos de Pt en la hidrogenólisis de glicerina

	χ_{gli} (%)	$Y_{1,3-PDO}$ (%)	$Y_{1,2-PDO}$ (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
2,5Pt15W*	38,63	18,63	4,55	4,09	9,90	4,83	2,05
5Pt15W*	63,52	33,37	5,49	6,08	21,18	8,21	2,58
10Pt15W*	78,68	38,86	4,66	8,34	24,75	12,41	1,99

Cuanto mayor es el contenido de Pt, mayor es la cercanía entre las partículas metálicas necesarias para la activación del H₂ y las especies de WO_x. Esto, unido a que además la dispersión metálica no parece verse afectada significativamente al aumentar la carga metálica (*Tabla 6.4*), fomentaría la producción de 1,3-PDO.

La principal desventaja de esto es la sobre-hidrogenólisis de 1,3-PDO y 1,2-PDO a 1-PO y 2-PO, respectivamente, que se ve favorecida especialmente para contenidos de Pt superiores al 2,5 % en peso.

6.3.2.4. Evolución temporal de la conversión y selectividad a PDOs

De acuerdo con los resultados, parece evidente que la sobre-hidrogenólisis de los PDOs, especialmente 1,3-PDO, es un importante inconveniente en este proceso. Por ello, se decidió realizar un estudio para evaluar si existe una influencia temporal en este fenómeno con el objeto de determinar la posibilidad de que existiera un tiempo de reacción crítico a partir del cual se estuviera fomentando la sobre-hidrogenólisis de los PDOs.

Se realizaron experimentos a diferentes tiempos de operación (expresados en minutos) hasta una totalidad de 4 horas (240 min) utilizando los catalizadores con mayor rendimiento a 1,3-PDO, el catalizador 5Pt15W* y el 10Pt15W*. Los resultados de la evolución temporal de la selectividad y la conversión de glicerina se muestran en la *Figura 6.13*.

Puede observarse que para ambos catalizadores la conversión aumenta progresivamente con el transcurso de la reacción, siendo el salto de actividad mayor para el catalizador con mayor contenido en Pt. Observando la distribución de productos líquidos, se aprecia que, en ambos casos, el transcurso de la reacción implica una disminución en la selectividad a 1,3-PDO y 1,2-PDO debida a la formación de 1-PO y 2-PO por sobre-hidrogenólisis de los respectivos PDOs.

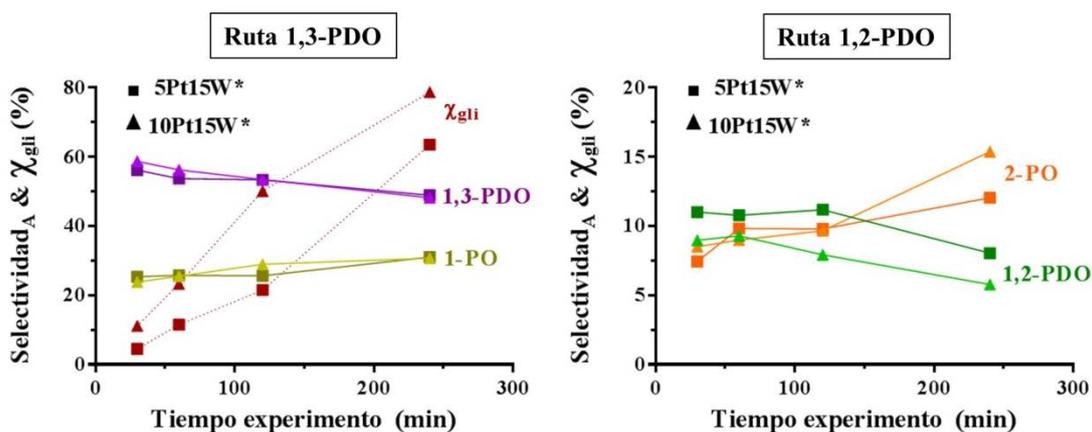


Figura 6.13. Evolución temporal de selectividad y conversión para los catalizadores 5Pt15W y 10Pt15W**

Estas tendencias se observan con claridad al representar la evolución temporal de los rendimientos a producto, mostrados en la *Figura 6.14*. Aunque exista un ligero descenso de las selectividades a 1,3-PDO y 1,2-PDO con el tiempo de experimento, los valores de conversión son muy superiores, por lo que los rendimientos aumentan progresivamente.

De acuerdo con estos resultados, por tanto, se observa claramente que la sobre-hidrogenólisis de ambos PDOs ocurre de manera simultánea y desde el inicio de la reacción.

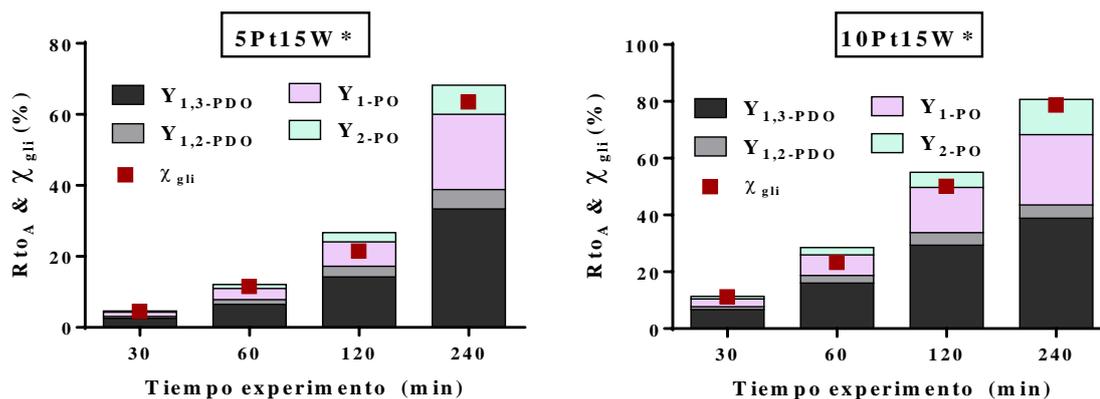


Figura 6.14. Evolución temporal de los rendimientos para los catalizadores 5Pt15W* y 10Pt15W*

6.3.2.5. Influencia del medio de reacción

En trabajos previos [6, 47, 48], se estudió la influencia del medio de reacción empleando diferentes disolventes solubles con glicerina, observándose diferencias notables en actividad y distribución a productos líquidos, especialmente al emplear disolventes próticos y/o apróticos. Bajo esta premisa, se decidió determinar cómo afectaba la naturaleza del medio de reacción para el sistema catalítico Pt/WAl de este trabajo. Para ello, se realizaron experimentos empleando el catalizador que mayor actividad y rendimiento a 1,3-PDO presentaba, el catalizador 10Pt15W*. Se emplearon agua y 1,4-dioxano como disolventes, siendo el 1,4-dioxano uno de los pocos disolventes apróticos miscible con agua y glicerina. Las condiciones de experimento fueron las mismas que las estudiadas previamente (200 °C, 55 bar H₂ inicial, 5 % glicerina/disolvente, 0,15 g catalizador, 550 rpm, 4 horas).

En la Figura 6.15 y Tabla 6.14 se puede observar que los valores de conversión son similares trabajando en ambos medios de reacción, alcanzando valores en torno a 79 %. Sin embargo, los valores de rendimientos de sendos PDOs sí se ven muy afectados al cambiar el medio de reacción.

Al emplear 1,4-dioxano como disolvente de la glicerina, en lugar de agua, se obtiene un mayor rendimiento a 1,2-PDO, en detrimento del 1,3-PDO. Esto se ve reflejado en el ratio 1,3-PDO/1,2-PDO, que disminuye significativamente al cambiar el medio de reacción de acuoso a orgánico, desde 8,34 a 1,52.

De acuerdo con la literatura, existen diferentes efectos del disolvente en las reacciones de hidrogenólisis de polialcoholes. En el trabajo de Falcone et al [49], donde estudiaron la naturaleza bifuncional del sistema catalítico Pt-Re, observaron que al emplear *n*-heptano en lugar de agua como disolvente, el ratio de actividad carbono secundario/carbono primario también disminuía. Proponían que la presencia de agua en el medio ayudaba a estabilizar el estado transitorio del ion oxocarbenio en el mecanismo concertado de reacción, fomentando así las reacciones a través del carbono secundario frente a las del primario.

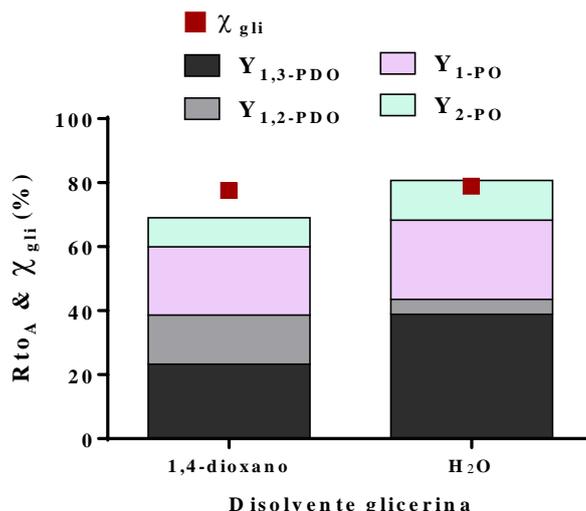


Figura 6.15. Influencia del medio de reacción para el catalizador 10Pt15W*

Otros trabajos sugerían que los medios próticos (como el agua) se ionizarían produciendo protones, que al interaccionar con la superficie del catalizador se comportarían como centros ácidos tipo Brønsted [47] o intervendrían en la hidrólisis de los intermedios de reacción generados [50].

Así mismo, según el trabajo de Nimlos et al. donde se estudian los diferentes mecanismos posibles de deshidratación de glicerina [51], se detalla que en medios próticos y en presencia de ácido (o centros ácidos) puede llevarse a cabo lo que denominan como “deshidratación catalizada por protón”, en la que el sustrato se encuentra protonado y no en estado neutro. En relación con esto, estudios computacionales recientes mostraron que las barreras de activación para la deshidratación de alcoholes protonados disminuyen con respecto a los alcoholes netos [52].

Tabla 6.14. Actividad de 10Pt15W* en diferentes medios de reacción

Disolvente	χ_{gli} (%)	$Y_{1,3-PDO}$ (%)	$Y_{1,2-PDO}$ (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
1,4-dioxano	79,36	23,27	15,35	1,52	21,31	9,14	2,33
H ₂ O	78,68	38,86	4,66	8,34	24,75	12,41	1,99

Observando nuestros resultados, parece evidente que la función del agua en este caso tiene un protagonismo fundamental en nuestro sistema catalítico para la obtención selectiva de 1,3-PDO. Considerando los resultados previamente mostrados en el apartado 6.3.2.2, donde se ha comentado que en nuestro sistema la acidez tipo Brønsted no parece tener un efecto destacable en la ruta de reacción, se podría determinar que el agua jugaría un rol fundamentalmente estabilizador del intermedio de reacción. Así mismo, la reacción en un medio aprótico (1,4-dioxano) perjudicaría a la formación de la especie protonada del glicerol, más reactiva que la neta. Estos dos fenómenos, en conjunto, podrían perjudicar la reactividad del carbono secundario y fomentar la del primario, aumentando así el rendimiento a 1,2-PDO.

Así mismo, las propiedades físico-químicas de estos dos disolventes son diferentes. Si se observa especialmente la solubilidad del H_2 en la *Tabla 6.15*, se puede apreciar que éste es más soluble en agua que en 1,4-dioxano. Sería posible entonces que de manera adicional existan problemas de transferencia de materia que dificulten la disociación del H_2 en la fase metálica del catalizador.

Tabla 6.15. Propiedades físico-químicas del H_2O y el 1,4-dioxano y de solubilidad de H_2

Disolvente	Tipo	Punto ebullición ¹ (°C)	Presión vapor a 25 °C ¹ (KPa)	Tensión superficial ¹ (mN/m)	Solubilidad H_2 a 50 bar y 100 °C ² (X_{H_2})
H_2O	Prótico	100,0	3,2	72,0	0,024
1,4-dioxano	Aprótico	101,2	5,0	32,7	0,016

1. Datos extraídos de Rivière et al [53]

2. Valores obtenidos a partir de literatura [32, 54]

6.3.2.6. Experimentos de valoración con moléculas básicas: influencia de centros ácidos

Para corroborar el papel desempeñado por los centros ácidos del sistema catalítico PtWAl se realizaron diferentes experimentos de valoración con moléculas básicas, tanto en medio prótico (agua) como aprótico (1,4-dioxano) y se compararon con los resultados obtenidos en lo que se denominará como experimento “en blanco” (*Figura 6.16* y *Tabla 6.16*). Como moléculas básicas se emplearon piridina, que interacciona con ambos centros Lewis y Brønsted y 2,6-ditertbutilpiridina (que denominaremos como 2,6-dtbPir), que es únicamente selectiva a centros Brønsted.

En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos de valoración en medio acuoso empleando el catalizador más activo y selectivo a 1,3-PDO (10Pt15W*) para tiempos muy cortos de reacción (30 min), para evitar la posible degradación de las moléculas básicas por reacción con el H_2 . Se emplearon las mismas condiciones operacionales que las mencionadas a lo largo de este capítulo, pero añadiendo 100 μ l de molécula básica al medio de reacción.

Los resultados muestran que la adición de piridina tiene un efecto drástico en la actividad catalítica, mientras que la adición de la 2,6-dtbPir no presenta cambios tan significativos. En primer lugar, el valor de χ_{gli} disminuye drásticamente con la adición de piridina, mientras que con 2,6-dtbPir la actividad global solo disminuye un punto porcentual cuando se compara con el experimento “en blanco”.

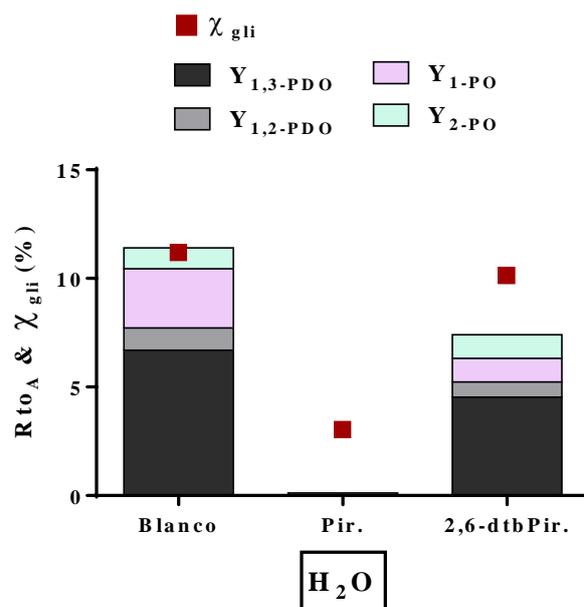


Figura 6.16. Valores de conversión y rendimiento a producto en medio acuoso del catalizador 10Pt15W*

Observando la distribución a productos se puede apreciar claramente cambios muy notables para el experimento con piridina, inhibiendo la formación de los compuestos estudiados a lo largo de este capítulo. La adición de 2,6-dtbPir, en cambio, sigue permitiendo la obtención de 1,3-PDO de manera selectiva frente a su isómero, si bien con menor rendimiento que en el experimento “en blanco”.

Para determinar si existió degradación de las moléculas básicas se realizaron análisis de los productos de reacción en un GC-MS, determinando que en 30 minutos de experimento no se produjo hidrogenación de estas moléculas.

Tabla 6.16. Resultados de actividad para los experimentos de valoración en medio acuoso para 30 minutos de experimento

Molécula básica	χ_{gli} (%)	$Y_{1,3-PDO}$ (%)	$Y_{1,2-PDO}$ (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
-	11,20	6,70	1,02	6,54	2,72	0,97	2,81
Piridina	3,03	-	0,12	-	-	-	-
2,6-dtbPir	10,13	4,53	0,70	6,50	1,09	6,18	0,18

Dado que se observaron problemas de solubilidad de ambas moléculas básicas en el medio acuoso y que, además, se consideró que tal vez el tiempo de experimento no fuera lo suficientemente largo para permitir una adecuada interacción entre la glicerina y las moléculas básicas con el catalizador, se decidió realizar este mismo ensayo empleando 1,4-dioxano como disolvente (disolvente en el que sí eran completamente solubles ambas piridinas) y se aumentó el tiempo de experimento a 1 hora.

Los resultados muestran una tendencia similar a la obtenida en medio acuoso, obteniendo mayores valores de χ_{gli} por su mayor tiempo de reacción. La Figura 6.17 muestra

que la adición de piridina supone una disminución notable de la actividad frente al experimento “en blanco” y el de 2,6-dtbPir. Cabe mencionar que el cierre de balance de materia no fue tan preciso como el obtenido al trabajar en medio acuoso por la mayor volatilidad del 1,4-dioxano.

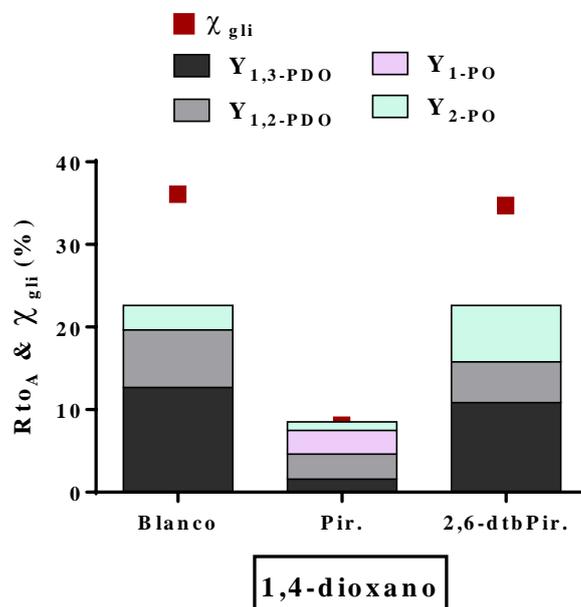


Figura 6.17. Valores de conversión y rendimiento a producto en medio orgánico del catalizador 10Pt15W*

Si se observan en primer lugar los resultados obtenidos empleando 2,6-dtbPir como molécula básica, puede apreciarse un ligero descenso en los valores de χ_{gli} , que se ve reflejado en valores de $Y_{1,3-PDO}$ y $Y_{1,2-PDO}$. De esta manera, la inhibición de los centros Brønsted mediante la adición de 2,6-dtbPir no afecta significativamente ni a la actividad catalítica, ni a la formación de 1,3-PDO.

La formación de 1,2-PDO muestra también un pequeño descenso similar al de su isómero. Dado que el 1,2-PDO se forma en los centros ácidos Lewis, es posible que la menor formación de éste se deba a un puro efecto de impedimento estérico, al haber una molécula grande adicional en el medio interaccionando con los centros Brønsted.

Tabla 6.17. Resultados de actividad para los experimentos de valoración en medio orgánico para 1 hora de experimento

Molécula básica	χ_{gli} (%)	$Y_{1,3-PDO}$ (%)	$Y_{1,2-PDO}$ (%)	Ratio 1,3-PDO/1,2-PDO	Y_{1-PO} (%)	Y_{2-PO} (%)	Ratio 1-PO/2-PO
-	36,80	12,69	6,97	1,82	-	2,96	-
Piridina	8,70	1,57	3,06	0,51	2,85	1,02	2,79
2,6-dtbPir	34,70	10,85	4,93	2,20	-	6,85	-

La adición de piridina, que interacciona tanto con los centros Lewis como con los Brønsted, sí supone un cambio de actividad destacable. Los rendimientos a ambos PDOs disminuirían también, siendo especialmente notable el descenso de rendimiento a 1,3 PDO. Dado que la piridina y la glicerina competirían por los centros Lewis, la deshidratación de glicerina a acetol y posterior hidrogenación a 1,2-PDO se vería inhibida.

En base a los resultados de la valoración empleando 2,6-dtbPir, la interacción de la piridina con los centros Brønsted no tendría una repercusión significativa en la actividad catalítica. Sin embargo, la interacción de la piridina con los centros Lewis sí ha influenciado claramente tanto a la conversión de glicerina, como a los rendimientos a PDOs, especialmente a 1,3-PDO.

El hecho de que el $Y_{1,3-PDO}$ presente esa disminución tan drástica, considerando como se ha comentado que los centros Brønsted no intervendrían en su formación, podría indicar que los centros Lewis también jugarían un papel en la formación de este compuesto, al contrario de lo propuesto por otros autores en trabajos previos.

6.3.2.7. Propuesta de mecanismo catalítico para los catalizadores PtW*

Se acepta generalmente que la formación de 1,3-PDO a partir de glicerina mediante este tipo de sistemas catalíticos ocurre a través de un mecanismo de hidrogenólisis directa, en el cual la primera etapa consiste en el anclaje de la molécula de glicerina en un politungstato, formando un alcóxido primario. Tras esta etapa, algunos autores han propuesto que se sigue un mecanismo protón \rightarrow hidruro, en el que se forma un carbocatión secundario tras la protonación del alcóxido secundario y posterior deshidratación. Dicho carbocatión sería atacado por un hidruro, formado previamente por disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno en los centros metálicos del Pt [1-3, 5, 6, 8].

Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo apuntan hacia un mecanismo de reacción diferente. Primero, porque no se observó relación entre la acidez Brønsted y el rendimiento a 1,3-PDO. Además, porque la adición de 2,6-ditertbutilpiridina (selectiva únicamente a centros próticos) no afectó significativamente a la conversión de glicerina ni al rendimiento a 1,3-PDO. Esto contradiría la hipótesis del mecanismo protón \rightarrow hidruro, pues la protonación no es la etapa limitante en la reacción.

En trabajos previos [46, 55] se propuso que este mecanismo podría tener lugar a través de un intermedio aniónico, formado por el ataque del hidruro a la segunda posición del alcóxido, para romper el enlace C-O (mecanismo hidruro \rightarrow protón) y liberaría el producto posteriormente por hidrólisis, lo que estaría en línea con los resultados obtenidos en este trabajo. En primer lugar, porque para un mismo soporte, hay una relación directa entre la cantidad de centros activos de Pt (donde son formados los hidruros) y conversión y rendimiento a 1,3-PDO. Al añadir la 2,6-ditertbutilpiridina e inhibir los centros Brønsted, la reacción se comporta de manera similar, confirmando que la protonación no es la etapa limitante. Además, los mayores valores de conversión y rendimiento a 1,3-PDO cuando la reacción tiene lugar en agua frente a cuando se emplea 1,4-dioxano, ratificaría que la liberación del alcóxido reducido tendría lugar por una etapa de hidrólisis.

El hecho de que la densidad óptima de W (obtenida para el catalizador 5Pt15W*) para la hidrogenólisis de glicerina mediante estos catalizadores sea inferior a la máxima densidad de W antes de que aparezcan los nanocristales de WO_3 (correspondiente al catalizador 5Pt20W*) también fue observado en el trabajo de Aihara et al. [50]. El catalizador 5Pt20W* presenta el mayor contenido en politungstatos sin la aparición de nanopartículas, sin embargo, sus valores de conversión y rendimiento a 1,3-PDO son significativamente más bajos que los obtenidos con

el catalizador 5Pt15W*. Esto podría indicar, tal y como propusieron Aihara et al., que los sitios activos para la producción selectiva de 1,3-PDO son los sitios $W^{\delta+}$ -O-Al.

Las especies parcialmente reducidas de politungstatos ($W^{\delta+}O_{2.9}$) actuarían como centros Lewis, donde se anclaría el alcóxido primario. La presencia cercana de un átomo de Al podría modular la fuerza con la que el alcóxido se ancla a la red de politungstatos. Esto indicaría que existe una densidad crítica de W en la que se alcanzaría un compromiso entre una cobertura adecuada de la red de politungstatos y un número elevado de sitios $W^{\delta+}$ -O-Al entre la red de politungstatos y la alúmina. Estos sitios disminuirían para valores de densidad de W superiores a la densidad óptima, por la colisión de la monocapa amorfa de WO_3 .

La importancia de las especies de politungstatos se puede observar en la *Figura 6.18*, donde se ha representado el valor del TOF frente a los moles activos de Pt de los catalizadores, considerando como activo la totalidad del W presente en los catalizadores. Una mayor cantidad de Pt favorece la actividad del proceso y presenta una tendencia lineal. Sin embargo, la actividad varía notablemente al modificar las especies de politungstatos presentes cuando se incrementa la carga de W en el catalizador. De esta manera se corrobora, además, que los cambios en la actividad no se ven afectados por la dispersión metálica de los catalizadores, sino que el tipo de politungstato en interacción con el soporte de γ - Al_2O_3 es el centro activo para la producción de 1,3-PDO.

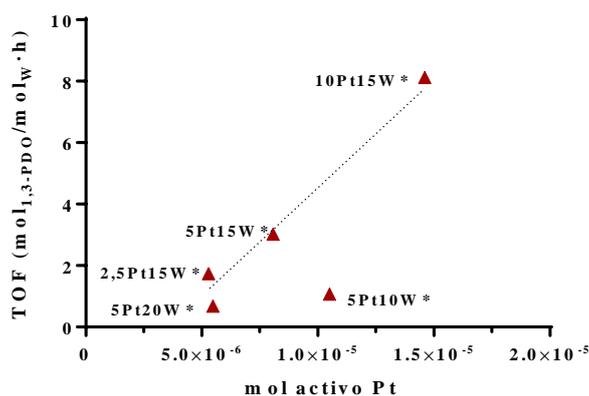


Figura 6.18. Variación de los valores de TOF en función de los moles activos de Pt

De esta manera, el mecanismo de reacción hidruro \rightarrow protón seguido por los catalizadores estudiados se muestra en *Figura 6.19.b*), comparándolo con el propuesto previamente por otros autores donde la protonación es la etapa limitante.

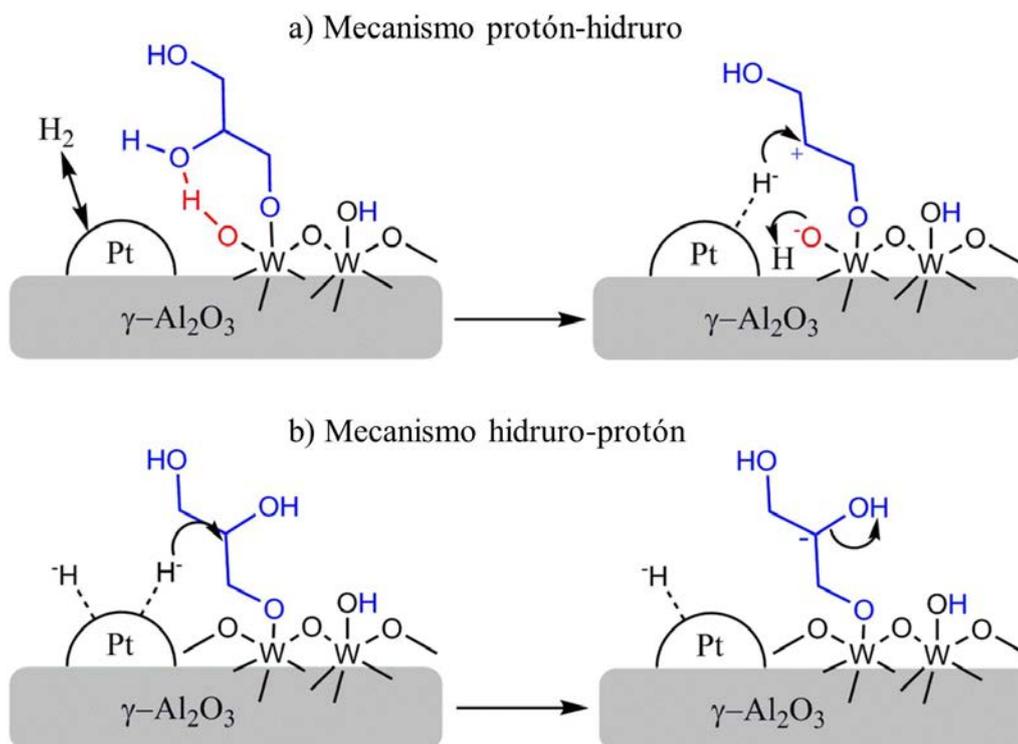


Figura 6.19. Mecanismos de hidrogenólisis directa mediante: a) Protón – hidruro, b) Hidruro-protón

6.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la influencia del pH de impregnación de las sales de Pt y W que componen los catalizadores PtWAl, con el objeto de maximizar la producción selectiva de 1,3-PDO.

Variar el pH de la disolución de Pt entre 4-10 no ha mostrado diferencias notables en la actividad catalítica. Sí se observó que los catalizadores impregnados a pH básico (8 y 10) mostraban mayor valor de χ_{gli} y $Y_{1,3-PDO}$ que los impregnados a pH ácido (4 y 6). Esto podía ser debido a que los pH básicos eran superiores al punto de carga cero del soporte (7), por lo que cargaban negativamente la superficie del WAl. Esto permitía fomentar la interacción del complejo catiónico de Pt con dicho soporte durante la impregnación. El catalizador impregnado a pH 10, 5Pt10W(10), mostró una mayor formación de 1,3-PDO, por lo que se eligió este pH de impregnación para continuar con la investigación.

También se estudió la influencia del pH de impregnación de la disolución de W, empleando un pH ácido (1,5) y otro básico (8,5). La impregnación a pH básico correspondía al punto de carga cero de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que se generaba un soporte químicamente neutro. Impregnar a pH de 1,5, por el contrario, permitió cargar positivamente el material. Esto permitió incorporar una mayor cantidad de W sin la aparición de nanopartículas de WO_3 , que presentan un efecto negativo para la formación de 1,3-PDO. Así mismo, se observó que el catalizador con una carga de 15 % de W mejoraba notablemente la actividad catalítica del proceso, tanto en aspectos de conversión de glicerina como de rendimiento a 1,3-PDO, así como en términos de producción selectiva de éste último frente a su isómero (1,2-PDO).

La variación del contenido de Pt entre 2,5-10 % en peso mostró que a mayor concentración de centros de Pt en la superficie del catalizador, mayor es la capacidad hidrogenante de éste. Además, el hecho de añadir mayor cantidad de Pt no afectó de una manera significativa a los valores de dispersión metálica.

Modificando la alimentación se pudo comprobar, por un lado, que la concentración de glicerina para los rangos estudiados (5-20 % en peso) no afectaba significativamente a los valores de χ_{gli} , $Y_{1,3-PDO}$ y $Y_{1,2-PDO}$. Por otro lado, se corroboró que al emplear alimentaciones de diferentes dioles (1,2-PDO y 1,2-BDO), los catalizadores seguían siendo selectivos a la deshidratación del grupo hidroxilo secundario, mediante formación de un alcóxido primario, produciendo así mayoritariamente 1-PO y 1-BO.

Los análisis de XPS permitieron identificar únicamente PtO en las muestras frescas calcinadas. Sin embargo, el TPR- H_2 mostró la presencia de otras especies reducibles, además del PtO. Se propone que la presencia de WO_x en el catalizador favorece notablemente la reducción del Pt dada la capacidad de los politungstatos de deslocalizar la carga electrónica, lo que generaría estados transitorios adicionales de PtO_8 . El efecto de “derrame de hidrógeno” tiene lugar gracias a la interacción entre óxidos de Pt y W, favoreciendo notablemente la reducción de las especies de WO_x . Dichas especies muestran una reducción secuencial, presentando tres picos de reducción correspondientes a $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2,9} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$.

Mediante los análisis de acidez y los experimentos de valoración con moléculas básicas se ha podido comprobar que, para los sistemas catalíticos estudiados, la acidez de los catalizadores y más en concretamente la acidez Brønsted, no es tan relevante para la formación

de 1,3-PDO como se ha visto en otros trabajos. Por un lado, incorporar una mayor cantidad de W no parece aumentar proporcionalmente la acidez de los soportes WAl. Se ha visto que la mayor conversión y rendimiento a 1,3-PDO, así como obtención selectiva de éste, corresponde al catalizador con el soporte 15W*Al, que no es ni el más ácido, ni el que mayor concentración de sitios Brønsted presenta.

En base a estas evidencias, se ha propuesto que el mecanismo de reacción que siguen los catalizadores estudiados sigue un mecanismo de reacción de hidrogenólisis directa hidruro \rightarrow protón mediante un intermedio aniónico que es posteriormente liberado por hidrólisis. Esto se ha podido corroborar al realizar los experimentos de valoración y estudiar la influencia del medio de reacción. El hecho de que se observara en los experimentos de valoración que la acidez Brønsted no afectaba a la conversión ni al rendimiento a 1,3-PDO, indicó que la protonación no es la etapa limitante del mecanismo. Esto se corroboró también al observar un aumento de la actividad con el contenido en Pt, que es quien genera los hidruros. Se determinó, además, que los centros activos del mecanismo de reacción se encuentran en la interacción $WO_x-Al_2O_3$ ($W^{\delta+}-O-Al$), que presentan además un contenido en W (o densidad de W) óptimo que permite maximizar la producción de 1,3-PDO alcanzando un compromiso entre una cobertura adecuada de la red de politungstatos y un número elevado de sitios $W^{\delta+}-O-Al$ entre la red de politungstatos y la alúmina.

Finalmente, se ha observado que la sobre-hidrogenólisis de los PDOs es difícil de controlar, pues ocurre de manera simultánea a la formación de dichos PDOs. Esto tendría un impacto negativo en la formación selectiva de 1,3-PDO al reaccionar parte de ésta para formar 1-PO. Así, se plantea como un reto y un nuevo objetivo el diseño de un nuevo sistema catalítico que permitiera maximizar la obtención selectiva de 1,3-PDO y que a la vez, inhibiera la sobre-hidrogenólisis de éste.

6.5. Bibliografía

- [1] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M.B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux, P.L. Arias, New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol, *Journal of Catalysis*, 323 (2015) 65-75.
- [2] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P.L. Arias, B.M. Weckhuysen, The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO_x/Al₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 260-272.
- [3] S. García-Fernández, I. Gandarias, Y. Tejido-Núñez, J. Requies, P. L. Arias, Influence of the Support of Bimetallic Platinum Tungstate Catalysts on 1,3-Propanediol Formation from Glycerol, *ChemCatChem*, 9 (2017) 4508-4519.
- [4] S.P. Samudrala, S. Kandasamy, S. Bhattacharya, Turning Biodiesel Waste Glycerol into 1,3-Propanediol: Catalytic Performance of Sulphuric acid-Activated Montmorillonite Supported Platinum Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis, *Scientific Reports*, 8 (2018) 7484.
- [5] S. Zhu, Y. Qiu, Y. Zhu, S. Hao, H. Zheng, Y. Li, Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids, 2013.
- [6] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, W. Chen, Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 119-126.
- [7] J. ten Dam, K. Djanashvili, F. Kapteijn, U. Hanefeld, Pt/Al₂O₃Catalyzed 1,3-Propanediol Formation from Glycerol using Tungsten Additives, *ChemCatChem*, 5 (2013) 497-505.
- [8] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Li, Promoting effect of WO_x on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO_x/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398 (2015) 391-398.
- [9] M.H. F. M. Mulcahy, D. M. Hercules, The Effect of the Isoelectric Point on the Adsorption of Molybdates on Fluoride-Modified Aluminas, *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 210-215.
- [10] J.J. Gulicovski, L.S. Čerović, S.K. Milonjić, Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina, *Materials and Manufacturing Processes*, 23 (2008) 615-619.
- [11] N.R.R. A. Zamorategui M., J. M. Martínez R., A. H. Serafín M., Synthesis and characterization of gamma alumina and compared with an activated charcoal on the fluoride removal from potable well water, *Acta Universitaria* 26(2) (2016) 30-35.
- [12] J. Cruz-Reyes, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M. Banares, J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, A. López Agudo, Influence of pH of the Impregnation Solution on the Phosphorus Promotion in W/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts, 2002.
- [13] C. Pfaff, M.J. Peèrez Zurita, C. Scott, P. Patinìo, M.R. Goldwasser, J. Goldwasser, F.M. Mulcahy, M. Houalla, D.M. Hercules, Absolute surface coverage of tungsten-alumina catalysts, *Catalysis Letters*, 49 (1997) 13-16.
- [14] G. Bergeret, P. Gallezot, Particle size and dispersion measurements, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (2008) 738-765.

- [15] K.-E. Jeong, H.-D. Kim, T.-W. Kim, J.-W. Kim, H.-J. Chae, S.-Y. Jeong, C.-U. Kim, Hydrogen production by aqueous phase reforming of polyols over nano- and micro-sized mesoporous carbon supported platinum catalysts, *Catalysis Today*, 232 (2014) 151-157.
- [16] Y. Izutsu, Y. Oku, Y. Hidaka, N. Kanaya, Y. Nakajima, J. Fukuroi, K. Yoshida, Y. Sasaki, Y. Sekine, M. Matsukata, Physicochemical Characterization of Highly Dispersed Platinum and Chromium on Zeolite Beta, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 10746-10753.
- [17] X. Wu, L. Zhang, D. Weng, S. Liu, Z. Si, J. Fan, Total oxidation of propane on Pt/WO_x/Al₂O₃ catalysts by formation of metastable Pt^{δ+} species interacted with WO_x clusters, *Journal of Hazardous Materials*, 225-226 (2012) 146-154.
- [18] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 630-640.
- [19] I.E.W. Shirley S. Chan, Lawrence L. Murrell, Nick C. Dispenziere, Jr., Laser Raman Characterization of Tungsten Oxide Supported on Alumina: Influence of Calcination Temperature, *Journal of Catalysis*, 92 (1985) 1-10.
- [20] P. Tittarelli, A. Iannibello, P.L. Villa, Phase transitions and surface stability of the WO₃-γAl₂O₃ system, *Journal of Solid State Chemistry*, 37 (1981) 95-102.
- [21] M.E. Farrell, E.L. Holthoff, P.M. Pellegrino, Surface-enhanced Raman scattering detection of ammonium nitrate samples fabricated using drop-on-demand inkjet technology, *Applied spectroscopy*, 68 (2014) 287-296.
- [22] M.R. Waterland, D. Stockwell, A.M. Kelley, Symmetry breaking effects in NO₃⁻: Raman spectra of nitrate salts and ab initio resonance Raman spectra of nitrate-water complexes, *The Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 6249-6258.
- [23] I.R. Lewis, H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, CRC Press 2001.
- [24] K.O. J. Z. Shyu, Identification of Platinum Phases on γ-Alumina by XPS, *Applied Surface Science* 32 (1988) 246-252.
- [25] Z.S. W. Li, S-X. Dou, Magnetic Characterization of Nanodendritic Platinum. In: *Magnetic Characterization Techniques for Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg 2017.
- [26] D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, E. Iglesia, Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide, *Journal of Catalysis*, 181 (1999) 57-72.
- [27] T.H. Fleisch, G.J. Mains, An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO₃ and WO₃, *The Journal of Chemical Physics*, 76 (1982) 780-786.
- [28] L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, D.M. Hercules, Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry*, 85 (1981) 3700-3707.
- [29] K.T. Ng, D.M. Hercules, Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (1976) 2094-2102.
- [30] M.C. Peignon, C. Cardinaud, G. Turban, Etching processes of tungsten in SF₆-O₂ radio-frequency plasmas, *Journal of Applied Physics*, 70 (1991) 3314-3323.

- [31] J.M. Grau, C.R. Vera, V.M. Benitez, J.C. Yori, Optimization of Pt/WO_x-ZrO₂ Catalysts for the Production of Reformulated Fuels by Isomerization-Cracking of Medium Length C8-C12 Paraffins, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 1680-1686.
- [32] D.C. Vermaire, P.C. van Berge, The preparation of WO₃TiO₂ and WO₃Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction, *Journal of Catalysis*, 116 (1989) 309-317.
- [33] H.K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds), Handbook of heterogeneous catalysis. Second, Completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [34] G.R. Jenness, M.A. Christiansen, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, R.J. Gorte, Site-Dependent Lewis Acidity of γ -Al₂O₃ and Its Impact on Ethanol Dehydration and Etherification, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 12899-12907.
- [35] M.B. Fleisher, L.O. Golender, M.V. Shimanskaya, Electronic charge distribution and Lewis acidity of surface aluminium atoms in γ -Al₂O₃: a quantum-chemical model, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 745-748.
- [36] C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, Effect of WO_x on Bifunctional Pd-WO_x/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 4612-4623.
- [37] X. Chen, G. Clet, K. Thomas, M. Houalla, Correlation between structure, acidity and catalytic performance of WO_x/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 273 (2010) 236-244.
- [38] T.Y. S. Triwahyono, H. Hattori, IR study of acid sites on WO₃ZrO₂ and Pt/WO₃-ZrO₂, *Applied Catalysis A: General*, 242 (2003) 101-109.
- [39] C.D. Baertsch, K.T. Komala, Y.-H. Chua, E. Iglesia, Genesis of Brønsted Acid Sites during Dehydration of 2-Butanol on Tungsten Oxide Catalysts, *Journal of Catalysis*, 205 (2002) 44-57.
- [40] J. ten Dam, K. Djanashvili, F. Kapteijn, U. Hanefeld, Pt/Al₂O₃ Catalyzed 1,3-Propanediol Formation from Glycerol using Tungsten Additives, *ChemCatChem*, 5 (2012) 497-505.
- [41] A. Wolosiak-Hnat, E. Milchert, B. Grzmil, Influence of Parameters on Glycerol Hydrogenolysis over a Cu/Al₂O₃ Catalyst, *Chemical Engineering & Technology*, 36 (2013) 411-418.
- [42] C.T.Q. Mai, F.T.T. Ng, Effect of Metals on the Hydrogenolysis of Glycerol to Higher Value Sustainable and Green Chemicals Using a Supported HSiW Catalyst, *Organic Process Research & Development*, 20 (2016) 1774-1780.
- [43] J. ten Dam, U. Hanefeld, Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1017-1034.
- [44] L. Liu, Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, Mesoporous WO₃ Supported Pt Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol, *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 1257-1261.
- [45] T. Mizugaki, T. Yamakawa, R. Arundhati, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol Catalyzed by Pt Nanoparticles-AIO_x/WO₃, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 1720-1722.

- [46] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, K. Tomishige, Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂, *Applied Catalysis A: General*, 433-434 (2012) 128-134.
- [47] L. Gong, Y. LÜ, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, W. Chen, Solvent Effect on Selective Dehydroxylation of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 30 (2009) 1189-1191.
- [48] J. Chaminand, L.a. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C.c. Rosier, Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts, *Green Chemistry*, 6 (2004) 359.
- [49] D.D. Falcone, J.H. Hack, A.Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, R.J. Davis, Evidence for the Bifunctional Nature of Pt-Re Catalysts for Selective Glycerol Hydrogenolysis, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 5679-5695.
- [50] T. Aihara, H. Kobayashi, S. Feng, H. Miura, T. Shishido, Effect of WO₃ Loading on the Activity of Pt/WO₃/Al₂O₃ Catalysts in Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol, *Chemistry Letters*, 46 (2017) 1497-1500.
- [51] M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, X. Qian, M.E. Himmel, D.K. Johnson, Mechanisms of Glycerol Dehydration, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 6145-6156.
- [52] M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, G.B. Ellison, R.J. Evans, Enhancement of 1,2-dehydration of alcohols by alkali cations and protons: a model for dehydration of carbohydrates, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66 (2003) 3-27.
- [53] M. Rivière, N. Perret, D. Delcroix, A. Cabiac, C. Pinel, M. Besson, Solvent Effect in Hydrogenolysis of Xylitol over Bifunctional Ru/MnO/C Catalysts under Alkaline-Free Conditions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 4076-4085.
- [54] J.L. Contreras, G.D. Toro, I. Schifter, G.A. Fuentes, Tpr and Activity Characterization Of Pt-W/Al₂O₃ Reforming Catalysts, in: J.W. Ward (Ed.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1988, pp. 51-59.
- [55] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst, *Journal of Catalysis*, 272 (2010) 191-194.

CAPÍTULO 7

CHAPTER 7

**Estudio preliminar para la obtención
de líquidos valiosos mediante
catalizadores Ni/zeolita**

***Preliminary study of value-added liquids
production through Ni/zeolite catalysts***

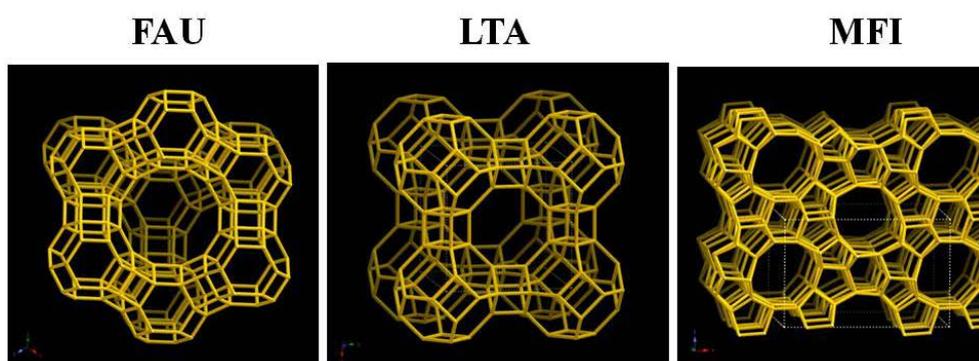
ÍNDICE

7.1. Introducción.....	275
7.2. Metodología experimental.....	277
7.2.1. Reactivos químicos.....	277
7.2.2. Preparación de soportes y catalizadores	277
7.2.3. Técnicas de caracterización empleadas	277
7.3. Resultados experimentales	279
7.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores frescos	279
7.3.1.1. Propiedades texturales.....	279
7.3.1.2. Espectrometría de absorción atómica (AAS).....	279
7.3.1.3. Difracción de rayos X (XRD)	280
7.3.1.4. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)	281
7.3.1.5. Espectroscopía infrarroja (IR).....	282
7.3.2. Actividad catalítica.....	284
7.3.2.1. Actividad catalítica en atmósfera de N ₂	285
7.3.2.2. Actividad catalítica en atmósfera de H ₂	288
7.3.2.3. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica	292
7.3.3. Caracterización físico-química de los catalizadores usados	302
7.4. Conclusiones	305
7.5. Bibliografía.....	307

7.1. Introducción

El trabajo experimental realizado en este capítulo se desarrolló durante dos estancias predoctorales en *Technische Universität München* (Alemania). En este capítulo se ha realizado un primer estudio de la idoneidad de diferentes sistemas catalíticos soportados sobre zeolita en el proceso de hidrogenólisis de glicerina empleando Ni como fase activa. Dicha fase metálica se ha incorporado a diferentes zeolitas, en concreto, zeolita tipo FAU (zeolita X), tipo LTA y tipo MFI (zeolita ZSM-5).

En la *Figura 7.1* puede observarse que la estructura de estas zeolitas varía, presentando diferentes parámetros de celda y morfologías. Esto afectará directamente a la cantidad de Ni que es posible incorporar a sus estructuras, así como a sus propiedades físico-químicas y a la actividad catalítica de éstas.



Fuente: Database of zeolite structures, www.iza-structure.org

Figura 7.1. Tipos de estructuras de zeolitas empleadas para la preparación de los catalizadores.

En la *Tabla 7.1* se muestran los diferentes parámetros de celda de las zeolitas. Se han especificado el tipo de celda unitaria (cúbica u ortorrómbica), el volumen de ésta, los valores de distancia entre celdas unitarias (a, b, c) y los ángulos entre ellas (α , β , γ).

Tabla 7.1. Parámetros de celda de las diferentes zeolitas. Extraído de Database of zeolite structures, www.europe.iza-structure.org

Zeolita	Parámetros de celda		
FAU	Cúbico. Volumen = 14428,8 Å ³		
	a = 24,3450 Å	b = 24,3450 Å	c = 24,3450 Å
	$\alpha = 90,0^\circ$	$\beta = 90,0^\circ$	$\gamma = 90,0^\circ$
LTA	Cúbico. Volumen = 1693,2 Å ³		
	a = 11,9190 Å	b = 11,9190 Å	c = 11,9190 Å
	$\alpha = 90,0^\circ$	$\beta = 90,0^\circ$	$\gamma = 90,0^\circ$
MFI	Ortorrómbico. Volumen = 5211,3 Å ³		
	a = 20,0900 Å	b = 19,7380 Å	c = 13,1420 Å
	$\alpha = 90,0^\circ$	$\beta = 90,0^\circ$	$\gamma = 90,0^\circ$

Diversos tipos de zeolitas han sido ampliamente estudiados como catalizadores para diferentes tipos de procesos catalíticos en fase líquida, empleando alimentaciones de origen biomásico [1-8].

Así, existe también bibliografía referente al proceso de hidrogenólisis de glicerina empleando este tipo de catalizadores [4, 9-14]. La *Tabla 7.2* muestra un resumen de los resultados obtenidos en otros trabajos. Generalmente, los catalizadores metálicos soportados en zeolitas permiten la obtención de 1,2-PDO empleando el H₂ generado *in-situ* [9, 15], o empleando aporte externo de dicho gas [11-13]. Otros productos de reacción que se pueden obtener a partir de estos sistemas catalíticos son acroleína, 1-PO, 2-PO, o propanal, entre otros [16].

Tabla 7.2. Obtención de productos líquidos a partir de la hidrogenólisis de glicerina utilizando zeolitas

Catalizador	T (°C), P (atm), medio	Alim. (% peso)	t (h)	χ_{gli} (%)	S _{1,2-PDO} (%)	S _{Acetol} (%)	S _{1PO} (%)	S _{EG} (%)	S _{EiOH} (%)	Ref.
2,7Pt/Na-Y	230 °C, P _{autógena} , inerte	20 % gli/agua	1	18,1	25,0	10,0	6,6	-	7,0	[9]
				85,4	64,0	3,0	7,5	-	9,5	
2Ru/KL	180 °C, 79 atm, H ₂	10 % gli/agua	24	7,5	32,0	n.e	n.e	48,0	n.e	[10]
5Ru/HY	200 °C, 39 atm, H ₂	20 % gli/agua	4	10,3	77,4	-	3,4	10,7	n.e	[11]
8Ru/HY				22,6	81,1	0,5	1,4	14,4	n.e	
Zeolita Hβ	200 °C, 41 atm, H ₂	50 % gli/agua	10	85,0	12,0	n.e	85,0	n.e	0,5	[12]
Ni-Zr/Hβ				77,0	26,0	n.e	51,0	n.e	2,0	
Ru/Al₂O₃ + HZSM5(25)	160 °C, 79 atm, H ₂	40 % gli/agua	8	60,9	12,7	-	3,7	7,3	3,1	[13]
0,2Cu/USY	200 °C, 34,5 atm, H ₂	40 % gli/etanol	10	39,3	19,4	-	-	-	-	[14]

n.e: resultados de selectividad no especificados

Cabe destacar que en la bibliografía consultada no se han encontrado sistemas catalíticos en los que se empleen específicamente este tipo catalizadores soportados en zeolitas para la hidrogenólisis de glicerina. Además, como se puede apreciar en la *Tabla 7.2*, en algunos de estos trabajos no se han especificado en su totalidad los diferentes productos obtenidos, centrando los resultados únicamente en los compuestos de interés para los respectivos autores. En este trabajo, en cambio, se han considerado un mapa de reacción más completo, que ha permitido estudiar las rutas de reacción con mayor detalle.

De esta manera, con el objeto de estudiar la idoneidad de estos catalizadores bifuncionales, se llevaron a cabo diferentes experimentos empleando un reactor discontinuo, así como los catalizadores en su forma oxidada y reducida y diferentes atmósferas de reacción.

Asimismo, se realizó la caracterización de los catalizadores frescos para estudiar sus propiedades físico-químicas y la caracterización de los catalizadores usados, especialmente para determinar su estabilidad en el medio de reacción.

7.2. Metodología experimental

7.2.1. Reactivos químicos

Los reactivos empleados para la preparación de los catalizadores fueron los siguientes. El Ni se incorporó a partir de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de *Sigma Aldrich*. Las zeolitas madres comerciales que se utilizaron fueron la tipo faujasita (Zeolite X, sodium de *Alfa Aesar*), tipo LTA (Linde type A, sodium de *Sigma Aldrich*) y tipo MFI (ZSM-5, sodium de *Sigma Aldrich*). Para la síntesis de los catalizadores se empleó agua ultra pura obtenida a partir de un sistema de purificación de doble membrana instalado en el laboratorio.

7.2.2. Preparación de soportes y catalizadores

Todos los catalizadores estudiados en este capítulo se sintetizaron empleando el método de intercambio iónico, metodología explicada en detalle en el *Capítulo 3 (apartado 3.2.3)*.

Para la síntesis de los catalizadores, cada zeolita madre se pone en contacto con una disolución 0,1 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, añadiendo 20 ml de dicha disolución por 1 g de zeolita madre. La suspensión se deja bajo agitación constante aproximadamente 24 h en un baño de aceite caliente a 80 °C. Seguidamente, se filtra la mezcla a vacío y se lava el material con agua ultra pura. Posteriormente, se seca la torta en la estufa a 100 °C durante 12 horas y se calcina el material a 500 °C durante 8 horas. Finalmente, se prensa y/o muele el catalizador hasta obtener un diámetro de partícula entre 500-700 μm .

Los catalizadores que se emplearon en su forma reducida son posteriormente tratados a 550 °C durante 1 hora, empleando 100 $\text{cm}^3\text{N}/\text{min}$ de H_2 puro.

Los catalizadores no reducidos se nombran como *NiO/Zeolita*, mientras que los reducidos se denominarán como *Ni/Zeolita*, siendo *Zeolita* el tipo de zeolita madre elegido para la síntesis del catalizador.

7.2.3. Técnicas de caracterización empleadas

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas mediante *fisorción de N_2* empleando el equipo *PMI Automatic Sorptometer BET 201A*. Las isotermas fueron medidas en nitrógeno líquido a -196 °C. Los catalizadores se desgasificaron a 250 °C en atmósfera inerte (He) durante 2 horas previo al análisis. La superficie específica se calculó aplicando el método BET y el método t-plot se empleó para determinar los valores de volumen de poro.

Los contenidos reales de Si, Al, Na y Ni de las zeolitas se determinaron por *espectroscopía de absorción atómica (AAS)* en la unidad *UNICAM 939 AA-Spectrometer*.

Los *análisis de difracción de rayos X (XRD)* se realizaron en un difractómetro *X'Pert Pro PW 3040/60 de PANalytical* equipado con un ánodo de Cu (radiación $\text{K}\alpha$), un filtro de Ni

(radiación $K\beta$) y un detector de estado sólido (X'Celerator) que operaba a 45 kV/40 mA empleando un paso de $0,013^\circ$ y un tiempo de escaneado de 57,12 s/ paso. Los datos fueron contrastados con la base de datos de JCPDS-International Center for Diffraction Data-2000 para determinar las fases cristalinas.

La *desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)* se llevó a cabo en un equipo formado por seis reactores de cuarzo conectados en paralelo. Los catalizadores frescos se pretrataron a vacío a $450^\circ C$ durante 1 hora, empleando una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. Posteriormente fueron enfriados hasta $100^\circ C$ y se realizó la adsorción de NH_3 añadiendo 1 mbar de éste. Tras este paso, las muestras fueron evacuadas durante 1 hora para eliminar el NH_3 no adsorbido en las muestras. Para el análisis de TPD, las muestras se calentaron bajo un flujo de He desde los $100^\circ C$ hasta $770^\circ C$ (rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$ y un caudal de $30\text{ cm}^3 N/min$). Las especies desorbidas se monitorizaron con un espectrómetro de masas (*MS Balzers QME 200*) empleando la señal $m/e=16$. La cuantificación de sitios ácidos se realizó empleando la zeolita HMF1-90 como estándar (concentración de sitios ácidos $0,400\text{ mmol/g}$).

Los análisis de *espectroscopía de infrarrojo con adsorción de moléculas sonda (piridina y NH_3)* se llevaron a cabo en un espectrómetro *ThermoScientific FTIR Nicolette de Thermo-Fisher Scientific* operando con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en forma de oblea y se activaron a vacío (10^{-6} mbar) y $450^\circ C$ durante una hora (velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$). Tras enfriar las muestras hasta $150^\circ C$, las muestras fueron expuestas a 0,1 mbar de piridina o NH_3 durante 30 minutos, seguido de la correspondiente desgasificación durante 1 hora. El espectro correspondiente a la piridina o el NH_3 fue recogido posteriormente. Para desorber la molécula sonda, se calentó hasta $450^\circ C$ durante media hora, midiéndose posteriormente su espectro de desorción. Para la cuantificación de las concentraciones de sitios ácidos empleando piridina como molécula sonda, se tomaron como coeficientes de extinción 1,67 y $2,22\text{ cm}/\mu\text{mol}$ para los centros Brønsted y Lewis, respectivamente; cuando se empleó NH_3 como molécula sonda, dichos coeficientes fueron 13,0 y $2,22\text{ cm}/\mu\text{mol}$ para centros Brønsted y Lewis, respectivamente. Estos valores fueron obtenidos a partir de bibliografía [17, 18].

7.3. Resultados experimentales

7.3.1. Caracterización físico-química de los catalizadores frescos

7.3.1.1. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores frescos calcinados están recogidas en la *Tabla 7.3*. Cabe mencionar que no fue posible determinar completamente las propiedades texturales del catalizador NiO/LTA. Únicamente se obtuvo un valor de superficie específica, pero éste fue muy bajo. Tal y como se puede encontrar en literatura, esto es indicativo de que el N₂ no es capaz de acceder con facilidad al interior de la estructura de este tipo de zeolita [19, 20].

Tabla 7.3. Propiedades texturales de los catalizadores frescos no reducidos

	Superficie específica (m ² /g)	Volumen total poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
NiO/X	410	0,11	34,8
NiO/LTA	18	-	-
NiO/ZSM-5	323	0,16	38,8

Puede observarse que el catalizador NiO/X presenta valores de superficie específica mayores y poros de menor tamaño que NiO/ZSM-5. Esto está en línea con resultados obtenidos previamente en literatura para catalizadores semejantes [21] y está claramente marcado por la naturaleza de la zeolita madre empleada en la síntesis de los catalizadores.

7.3.1.2. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La *Tabla 7.4* muestra los resultados de esta técnica de análisis, que permitió determinar la composición química de los catalizadores estudiados, así como el ratio Si/Al de éstos. También se muestra el valor del porcentaje molar de Ni incorporado a la zeolita tras el intercambio iónico (Ni_{int}), es decir, de los centros con capacidad intercambiadora, cuántos corresponden a la incorporación de Ni.

Tabla 7.4. Composición química de los catalizadores

	Composición (% en peso)					Ratio molar Si/Al	Ni _{int} (% molar)
	Al	Si	Na	Ni	Ca		
NiO/X	16,60	19,20	4,10	9,60	-	1,11	65
NiO/LTA	19,01	20,5	11,9	6,74	0,08	1,03	31
NiO/ZSM-5	3,46	41,2	1,95	1,17	-	11,44	32

El cálculo del valor de Ni_{int} se ha realizado siguiendo la *Ec. (7.1)*. El numerador incluye los moles de Ni incorporados en la zeolita, mientras que el denominador incluye los moles totales asociados a centros susceptibles de intercambio iónico (Ni²⁺, Na⁺ y Ca²⁺), considerando las cargas catiónicas.

$$\% \text{Ni}_{\text{int}} = \frac{2 \cdot n_{\text{Ni}}}{2 \cdot n_{\text{Ni}} + 2 \cdot n_{\text{Ca}} + n_{\text{Na}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (7.1)}$$

En primer lugar, puede observarse que los catalizadores NiO/X y NiO/LTA muestran un ratio molar Si/Al similar, diferente del presentado por el catalizador NiO/ZSM-5. El número de cationes en la red de la zeolita depende de dicho ratio. Cada átomo de Al presenta una carga negativa que ha de compensarse con un número adecuado de cationes mono o multivalentes. Así, el valor de Si/Al afecta a las propiedades de adsorción de las zeolitas, así como en su morfología, acidez o tamaño de cristalita [22, 23]. A menor valor de ratio Si/Al, mayor contenido en Al y, por tanto, mayor número de aniones Al⁻ susceptibles de compensarse con un catión.

Por otro lado, el contenido de Ni incorporado en la zeolita durante el intercambio iónico es diferente para cada uno de ellos, fenómeno que es intrínseco a las propias características de las zeolitas.

Puede apreciarse que pese a haber partido de la misma disolución de Ni para la preparación de los catalizadores, en el caso del catalizador NiO/X el 65 % molar de centros intercambiables corresponde al Ni, mientras que para las zeolitas LTA y ZSM-5 se obtienen menores cantidades y muy similares entre sí (31 y 32 % molar, respectivamente).

7.3.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

La *Figura 7.2* muestra a la izquierda los difractogramas de las zeolitas madre en forma sódica hidratadas sin la incorporación metálica, obtenidos a partir de los datos disponibles en la base de datos *Database of Zeolite Structure* perteneciente a la asociación *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)* [24]. En esta figura, se ha representado a la derecha los difractogramas correspondientes a los catalizadores frescos calcinados.

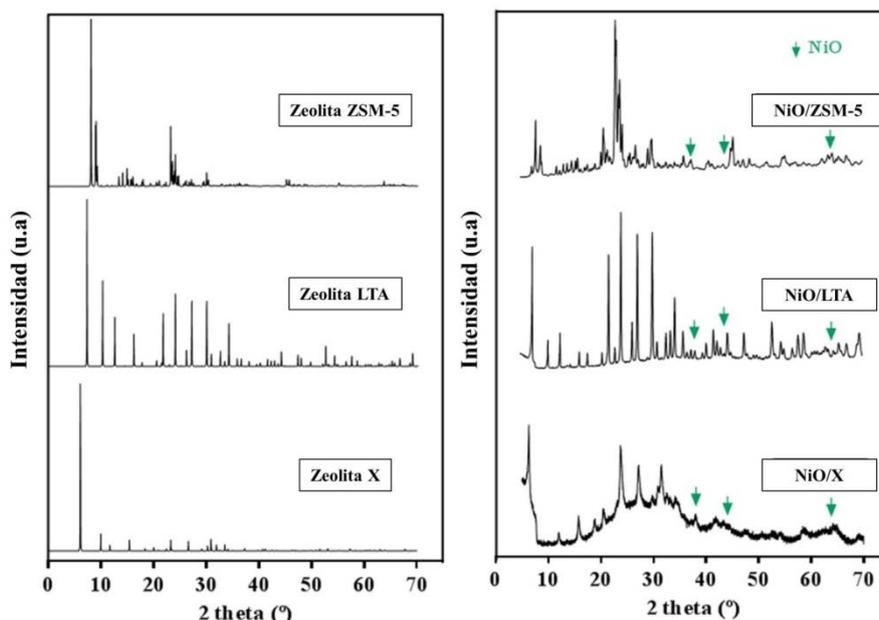


Figura 7.2. Difractogramas de las zeolitas madre obtenidos de Database of Zeolite Structure [24] (izquierda) y catalizadores frescos calcinados (derecha)

Los catalizadores muestran picos a 37, 43 y 63°, asociados con el óxido de níquel tipo bunsenita (JCPDS 47-1159) y dada la poca intensidad de la señal en los difractogramas, se podría considerar que las nanopartículas de NiO se encuentran ampliamente dispersas en la zeolita.

Si se compara la estructura de la zeolita madre con su correspondiente catalizador, puede apreciarse que la intensidad de la señal difiere ligeramente, así como la línea base de los difractogramas, sin embargo, esto sería debido a las diferentes condiciones de análisis empleadas para analizar las muestras madre y los catalizadores. Para la zeolita X, puede apreciarse con claridad la modificación estructural que sufre este tipo de zeolita al incorporar el Ni por el método de intercambio iónico, así como una mayor alteración de la línea base del análisis del catalizador NiO/X. Las otras zeolitas, LTA y ZSM-5, mantienen, en cambio, su estructura cristalina tras el intercambio iónico. Además, todos ellos muestran menor intensidad de los picos correspondientes a la zeolita para valores de 2θ menores a 10°.

Al margen de las diferencias estructurales propias de cada tipo de zeolita, es evidente que los catalizadores NiO/LTA y NiO/ZSM-5 muestran estructuras mucho más cristalinas que el catalizador NiO/X. Esto podría ser debido a la inestabilidad de la zeolita X en el medio acuoso, que implicaría una destrucción parcial de su estructura cristalina, incluso durante el proceso de síntesis del catalizador [25, 26].

7.3.1.4. Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃)

El análisis de TPD-NH₃ muestra, para los tres casos, catalizadores de una acidez elevada, típica de los aluminosilicatos (*Tabla 7.5*). No obstante, el catalizador NiO/X presenta una adsorción de NH₃ por gramo de catalizador bastante inferior al de los otros dos catalizadores, entre los cuales no hay una diferencia destacable de acidez.

Tabla 7.5. Valores de acidez de los diferentes catalizadores determinados por TPD-NH₃

	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
NiO/X	375
NiO/LTA	739
NiO/ZSM-5	772

Los perfiles de desorción deconvolucionados, ajustados a un modelo gaussiano, se presentan en la *Figura 7.3*. Los catalizadores NiO/X y NiO/LTA se han ajustado a un modelo de dos picos, mientras que el catalizador NiO/ZSM-5 presentaba mejor ajuste empleando uno de tres picos.

Los picos obtenidos entre 185-200 °C estarían asociados a centros ácidos de fortaleza baja (color azul), que están presentes en todos los catalizadores. Mientras, los obtenidos entre 226-252 °C (color rosa), podrían estar asociados a centros de fortaleza media-baja y únicamente los muestran los catalizadores NiO/X y NiO/ZSM-5, también observados en bibliografía [27, 28]. Mientras, los obtenidos para temperaturas entre 283-293 °C, representados en color naranja y presentes en los catalizadores NiO/LTA y NiO/ZSM-5, podrían estar asociados a centros de fortaleza media [28, 29].

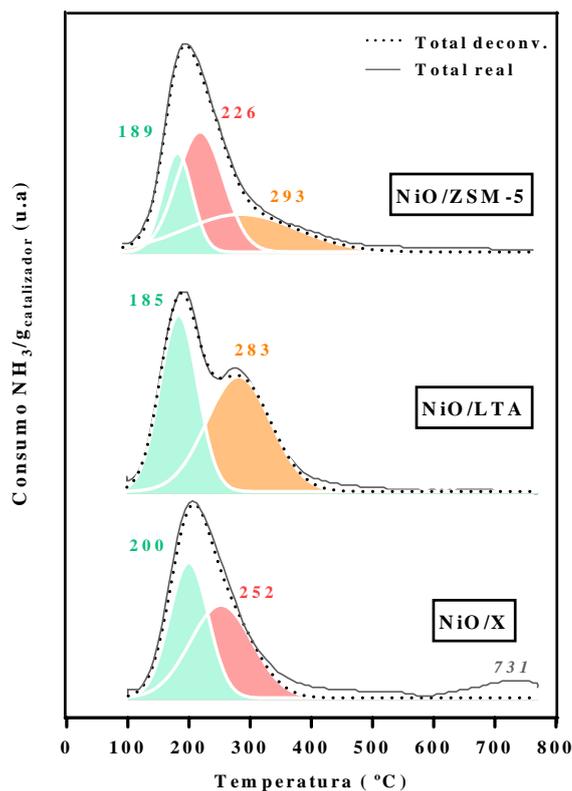


Figura 7.3. Perfiles de desorción de NH_3 de los diferentes catalizadores

El catalizador NiO/X presenta un pequeño hombro a temperaturas en torno a 731 °C, que correspondería con centros ácidos de muy elevada fortaleza. Sin embargo, dado que el catalizador fue calcinado a 500 °C y reducido a 550 °C, no se puede considerar preciso el comportamiento de éste a temperaturas superiores a las citadas.

7.3.1.5. Espectroscopía infrarroja (IR)

La Figura 7.4 muestra los diferentes espectros de infrarrojo para los catalizadores estudiados en el rango de 1700 a 1300 cm^{-1} , así como las bandas asociadas a las interacciones de las moléculas sonda. Como se puede observar, el análisis del catalizador NiO/LTA se realizó empleando NH_3 como molécula sonda, en lugar de piridina. Esto es debido a que la estructura de la zeolita LTA no permite la correcta adsorción de dicha base en las cavidades de ésta [30].

La piridina interacciona con los centros Lewis (L_{Py}) en valores de número de onda cercanos a 1610, 1490 y 1450 cm^{-1} , siendo ésta última la más significativa. Así mismo, para valores en torno a 1645 y 1540 cm^{-1} se pueden encontrar las bandas asociadas a la interacción con los centros Brønsted (B_{Py}). Mientras, para la adsorción de NH_3 , la banda correspondiente a centros Lewis se localiza a 1620 cm^{-1} , mientras que los centros Brønsted se muestran en varias bandas, 1400, 1450, 1525 y 1670 cm^{-1} , siendo la de 1670 cm^{-1} la más significativa.

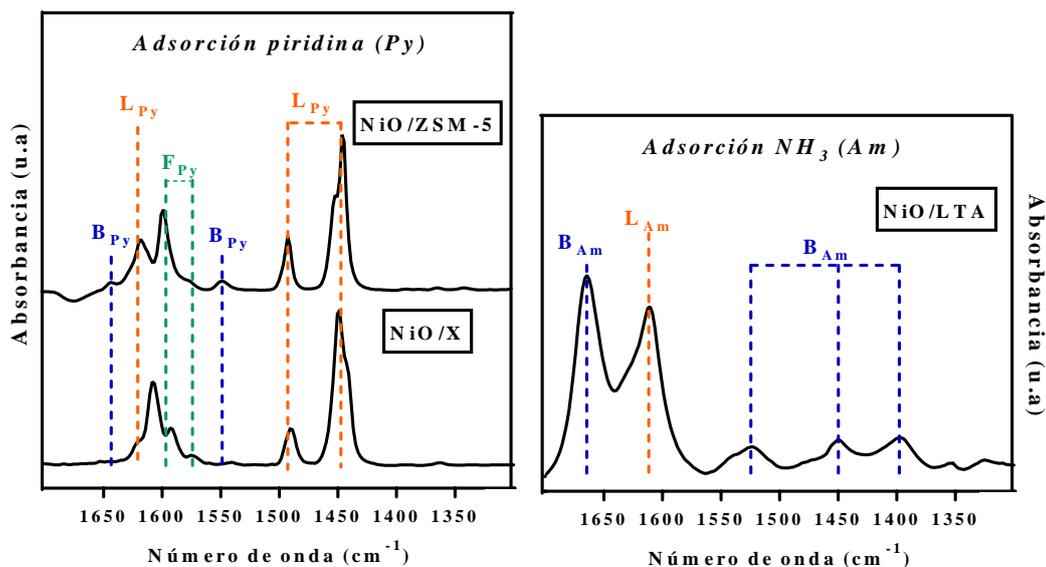


Figura 7.4. Espectros infrarrojos con adsorción de molécula sonda de los catalizadores

Los espectros correspondientes a los catalizadores NiO/X y NiO/ZSM-5 muestran dos catalizadores en los que predomina de forma clara la acidez tipo Lewis, fenómeno observado en otros catalizadores de Ni soportados en estas zeolitas [31, 32]. Este hecho se corrobora tras realizar la cuantificación de los centros ácidos, mostrándose dichos resultados en la *Tabla 7.6*. Puede apreciarse que para estos catalizadores los valores de ratio B/L son muy bajos, si bien el catalizador NiO/ZSM-5 casi lo quintuplica con respecto al NiO/X. Los resultados totales de acidez de adsorción de piridina, como es de esperar, no concuerdan con los obtenidos en los TPD-NH₃ (apartado 7.3.1.4 de este capítulo) dado que se trata de dos moléculas con diferente fortaleza básica y que, por tanto, se adsorberán con diferente intensidad en los centros ácidos. Además, las temperaturas de adsorción de las moléculas son diferentes. No obstante, sí existe la misma tendencia en la de acidez entre catalizadores, siendo la acidez del catalizador NiO/ZSM-5 aproximadamente dos veces mayor que la del catalizador NiO/X.

Tabla 7.6. Cuantificación de centros ácidos Lewis y Brønsted

	C _{Lewis} (μmol/g)	C _{Brønsted} (μmol/g)	Total (μmol/g)	Ratio B/L
NiO/X	653	10	663	0,02
NiO/ZSM-5	1262	110	1372	0,09
NiO/LTA	573	97	670	0,17

Respecto a lo acidez del catalizador NiO/LTA, al haber sido cuantificado empleando otra molécula sonda, no es posible realizar una comparación directa con los otros valores. Sin embargo, sí se puede comprobar con los resultados obtenidos en el TPD-NH₃, presentando valores relativamente aproximados y del mismo orden de magnitud. Los análisis de TPD-NH₃ se realizaron a 100 °C, frente a los 150 °C del FTIR de NH₃. Al aumentar la temperatura de ensayo, la adsorción de la molécula básica disminuye. Este catalizador presenta también una distribución de centros ácidos predominantemente de tipo Lewis, si bien su valor de ratio B/L es superior al de los otros dos catalizadores.

7.3.2. Actividad catalítica

Los experimentos llevados a cabo en este apartado se realizaron en un reactor discontinuo, empleando 100 mL de una disolución acuosa de glicerina al 5 % en peso. En todos los casos, se fijó una presión inicial de trabajo de 33 bar para que fue incrementándose con el tiempo de experimento, hasta alcanzar su presión autógena.

La actividad catalítica se ha estudiado a partir de los resultados globales (χ_{gli} , CC_{liq} y CC_{gas}), así como las selectividades a los productos deseados (S_A). Cabe mencionar que los valores de CC_{gas} fueron calculados por diferencia entre χ_{gli} y CC_{liq} , considerándose despreciable la formación de coque para las condiciones de operación estudiadas, por lo que han de tomarse como un valor meramente orientativo.

La composición de los productos líquidos consistía en una mezcla de cetonas, mono y poli-alcoholes, agua y glicerina no reaccionada. Los principales productos detectados en el análisis variaron en función de la atmósfera de reacción empleada, siendo acetona, etanol, acetol, acroleína, ácido propanoico, 1,2-PDO y en menor medida etilenglicol y propanal.

El mecanismo general de reacción que han seguido estos catalizadores se muestra en la *Figura 7.5*, basado en el mecanismo previamente propuesto en el *Capítulo 2* de esta Tesis (*Figura 2.9*).

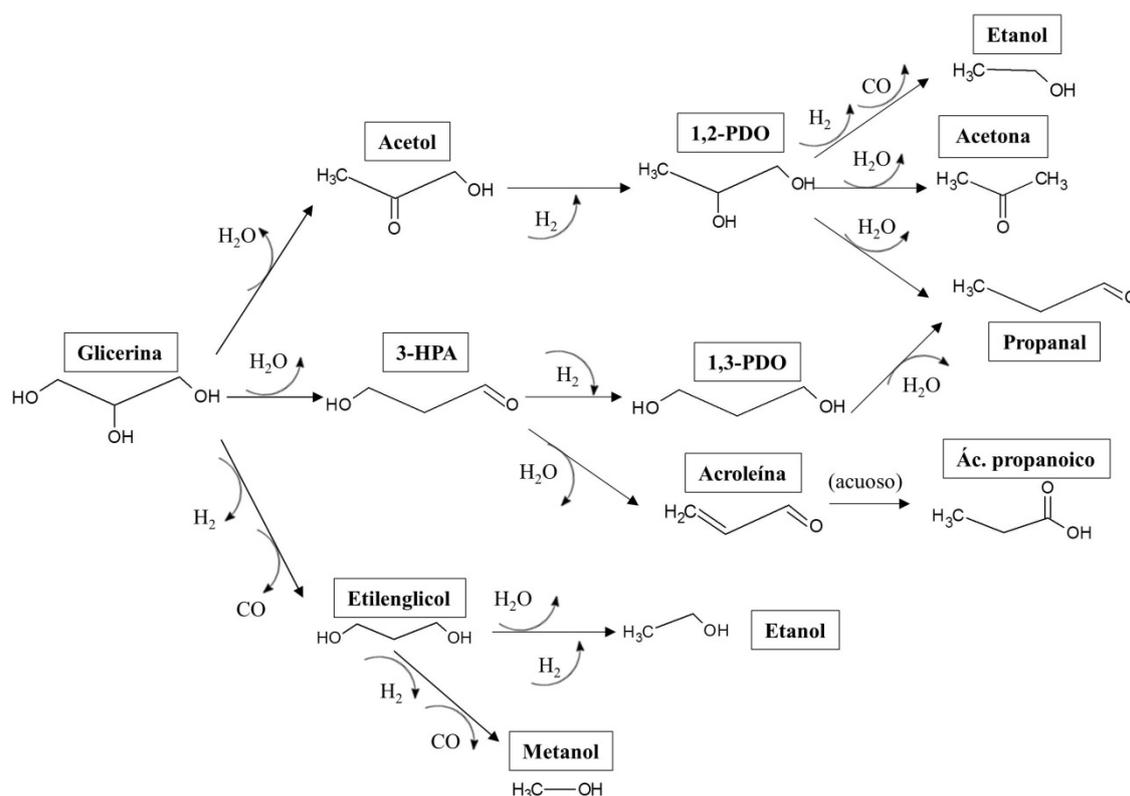


Figura 7.5. Esquema del mecanismo de reacción seguido por los catalizadores de Ni soportados sobre zeolita. Realizado a partir de revisión bibliográfica [33, 34]

En primer lugar, se presentarán los resultados relativos a los catalizadores en su forma oxidada y reducida para atmósfera de reacción de N_2 , después, los resultados correspondientes

para atmósfera de H₂ y, para finalizar, la influencia de la temperatura de operación en el proceso llevado a cabo en dicha atmósfera reductora.

7.3.2.1. Actividad catalítica en atmósfera de N₂

Los resultados de los experimentos realizados en atmósfera de N₂ se muestran en la *Tabla 7.7*. Los experimentos de hidrogenólisis sin aporte externo de H₂ se han llevado a cabo a 227 °C y 33 bar de N₂ iniciales, durante 3 horas de experimento, empleando 0,65 g de catalizador y 100 mL de alimentación acuosa del 5 % en peso de glicerina para todos los casos. El aporte de H₂ necesario para las reacciones de hidrogenación se producía a partir de la reacción de reformado acuoso de glicerina, que ocurría simultáneamente.

Se realizaron análisis cualitativos *offline* en un espectrómetro de masas de la fase gaseosa y se pudo determinar que estaba compuesta mayoritariamente por CO₂, así como H₂ y CH₄. Lamentablemente, por cuestiones técnicas, no fue posible realizar la cuantificación de la corriente gaseosa de manera precisa.

En primer lugar, puede observarse una notable diferencia de actividad y de distribución de productos líquidos para un mismo catalizador, modificando el estado de oxidación de la fase activa. Así mismo, existen diferencias de actividad entre catalizadores.

Tabla 7.7. Resultados de los experimentos en atmósfera de N₂

	NiO/X	Ni/X	NiO/LTA	Ni/LTA	NiO/ZSM-5	Ni/ZSM-5
χ_{gli} (%)	1,8	19,9	1,5	13,7	5,7	11,9
CC _{líq} (%)	1,2	14,1	0,9	4,7	4,6	5,4
CC _{gas} (%)	0,6	5,8	0,6	9,0	1,2	6,5
Selectividad_A (%)						
1,2-PDO	2,54	9,31	4,02	7,49	-	0,68
Acetol	58,10	32,51	46,29	30,06	11,71	12,64
Acetona	16,86	29,45	30,42	27,94	87,45	85,12
Etilenglicol	0,03	0,01	0,06	0,05	0,01	0,01
EtOH	19,70	24,83	15,02	28,76	0,62	0,69
MeOH	2,77	3,89	4,19	5,69	0,21	0,86

Cabe mencionar que los resultados obtenidos para los catalizadores no reducidos (NiO/zeolita), en estas condiciones experimentales, mostraron valores de χ_{gli} y CC_{líq} muy bajos, excepto para los catalizadores soportados sobre la zeolita ZSM-5, por lo que han de considerarse meramente orientativos dado el posible error experimental cometido al realizar la cuantificación de los compuestos detectados.

Estos resultados van a ser analizados en detalle en función del tipo de zeolita empleada, distinguiendo entre la zeolita tipo X, tipo LTA y tipo ZSM-5. Finalmente, se realizará una comparativa entre los tres catalizadores.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo X

De acuerdo a los resultados obtenidos, mostrados en la *Tabla 7.7*, existe una gran diferencia de actividad global para el catalizador que presenta el metal en fase oxidada (NiO/X) y aquel catalizador que ha sido previamente reducido (Ni/X).

El catalizador NiO/X presenta valores de χ_{gli} y CC_{liq} muy bajos para todas las variables estudiadas, mostrando una distribución de líquidos que se compone principalmente de acetol, acetona y etanol. Dado el bajo valor de selectividad a etilenglicol y los correspondientes a etanol y metanol, es posible que todo el etilenglicol formado haya reaccionado para dar estos dos compuestos (reacciones de hidrogenación/deshidratación y deshidrogenación/descarbonilación, respectivamente), aunque el etanol también puede producirse a partir de 1,2-PDO [33], por lo que determinar con precisión a partir de qué ruta se ha obtenido etanol es complicado. No obstante, dada la formación de metanol, sí se puede confirmar que el etilenglicol ha reaccionado para producir este compuesto y, por tanto, es posible que también reaccione para producir etanol.

También se han detectado moderadas cantidades de 1,2-PDO, por lo que es posible que exista formación de H_2 *in-situ* durante el proceso de reformado bajo estas condiciones experimentales. No obstante, dado que la conversión de glicerina a productos líquidos es tan baja, la imprecisión y el error experimental cometidos en la integración de los cromatogramas del GC/FID pueden ser elevados

Los resultados correspondientes al catalizador reducido Ni/X, en cambio, presentan un catalizador con una actividad superior, en la que predomina la formación de productos líquidos frente a gaseosos. La composición de la fase líquida difiere de la obtenida para el catalizador sin reducir, mostrando una selectividad a acetol inferior. Este cambio puede deberse al incremento de formación 1,2-PDO, que se ve favorecida por la mayor producción de H_2 al tener el níquel en fase metálica, así como un incremento en la formación de acetona, que puede producirse por deshidratación del 1,2-PDO o a partir del propio acetol [35]. Esto podría indicar que para este catalizador y en estas condiciones, predomina la función ácida frente a la metálica, favoreciendo las reacciones de deshidratación en mayor medida que la hidrogenación.

Por otro lado, los valores de selectividad a etanol y a metanol también se ven aumentados levemente al reducir el catalizador. Sin embargo, se trata de aumentos pequeños, que podrían indicar dos posibilidades: o bien la capacidad de la fase activa para llevar a cabo la reacción de ruptura de C-C, que no se vería notablemente afectada al reducirla; o que la formación de estos compuestos deriva únicamente de la reacción de craqueo ácido, muy marcada por la acidez del catalizador.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo LTA

Tal y como ocurría con el catalizador soportado sobre la zeolita tipo X, la χ_{gli} del catalizador NiO/LTA es muy baja, presentando mayor CC_{liq} que CC_{gas} . En la *Tabla 7.7* se puede observar que los compuestos mayoritarios son los productos de deshidratación: acetol y acetona.

Al reducir el catalizador, Ni/LTA, se consigue una mejora en la χ_{gli} , sin embargo el valor de CC_{liq} no muestra un aumento tan notable, estimándose una mayor la transformación de C a productos gaseosos que a líquidos.

La selectividad a acetol disminuye al reducir el catalizador, así como la de acetona, aunque en este caso se trata de pequeñas variaciones. Así mismo, la selectividad a 1,2-PDO se ve aumentada ligeramente, obteniendo valores similares a los obtenidos con el catalizador NiO/LTA.

La selectividad a etanol aumenta de manera notable al reducir el catalizador, mientras que el de metanol se ve incrementado ligeramente, presentando un comportamiento similar al descrito para los catalizadores de la zeolita X, con respecto a las reacciones de ruptura del enlace C-C y/o craqueo ácido.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo ZSM-5

Los resultados de actividad del catalizador NiO/ZSM-5 incluidos en la *Tabla 7.7* muestran que, pese a que el catalizador sin reducir presenta valores de χ_{gli} bajos, estos son superiores a los obtenidos con los catalizadores soportados sobre las zeolitas X y LTA.

Con el catalizador NiO/ZSM-5 se producen mayoritariamente productos líquidos, en los que el producto mayoritario es la acetona, seguida del acetol. Se han detectado pequeñas cantidades de etanol, metanol y etilenglicol, pero son despreciables frente a estos dos compuestos.

Al reducir el catalizador, Ni/ZSM-5, la χ_{gli} se duplica, aunque el valor de CC_{liq} no muestra variación significativa con respecto al catalizador sin reducir, presentando de hecho una distribución equitativa del C en los productos líquidos y gaseosos.

Nuevamente, la formación de acetona y acetol son las predominantes al emplear el catalizador Ni/ZSM-5. Al igual que ocurría con la forma oxidada de este catalizador, las selectividades a 1,2-PDO, etanol y metanol son muy pequeñas.

En base a estos resultados, se observa que el carácter ácido del catalizador marca la ruta catalítica a seguir, fomentando en menor medida las reacciones de hidrogenación o ruptura del enlace C-C, propias de la función metálica. Esto podría estar causado por el bajo contenido de Ni en el catalizador soportado sobre la zeolita ZSM-5.

Comparativa global de catalizadores

En atmósfera de N_2 , se ha determinado que, en términos globales de χ_{gli} , los catalizadores son más activos al presentar el Ni reducido. Sin embargo esto no parece tener un efecto notable en el mecanismo de reacción a seguir.

Si se consideran los catalizadores reducidos, que son los únicos que presentan actividad significativa y comparable entre ellos, se observa que en todos los casos se fomentan las reacciones de deshidratación para formar acetona o acetol de manera mayoritaria. Esta ruta está especialmente favorecida para el catalizador Ni/ZSM-5, que presenta el mayor valor de acidez y menor contenido de Ni.

Es destacable que al aumentar el contenido de Ni en las zeolitas, marcado por la capacidad de intercambio iónico de cada una, se varía la formación de 1,2-PDO. De esta manera, es mayor su formación cuanto mayor es el contenido metálico. Así, el catalizador soportado sobre la zeolita X (9,60 % en peso de Ni) forma más 1,2-PDO que el catalizador Ni/LTA (6,74 % en peso de Ni) y éste que el Ni/ZSM-5 (1,17 % en peso de Ni), siendo

especialmente notable la diferencia entre estas dos últimos catalizadores. Además, el catalizador Ni/ZSM-5 tiene el menor contenido en Ni y, según los resultados de TPD-NH₃, es el más ácido de los catalizadores, presentando un pico de mayor fortaleza ácida a 293 °C. Esto podría explicar la formación casi exclusiva de productos de deshidratación, acetona y acetol.

De estos resultados se puede extraer como conclusión que, dado que se trata de catalizadores con una función ácida muy destacada, va a ser ésta la que marque el mecanismo de reacción. La formación de productos derivados de reacciones de hidrogenación se verá afectada, por tanto, por el contenido metálico del catalizador, tanto por su capacidad para formar H₂ por la reacción de reformado acuoso de la glicerina, como para activarlo y emplearlo para hidrogenar las moléculas intermedias formadas.

7.3.2.2. Actividad catalítica en atmósfera de H₂

En base a los resultados obtenidos en el apartado previo 7.3.2.1, se estableció que las condiciones experimentales estudiadas sólo permitían obtener productos de deshidratación a partir de glicerina, acetol y acetona, así como etanol y, en menor medida, metanol. Por ello, se decidió emplear los mismos catalizadores y condiciones de operación, pero aportando H₂ al sistema, es decir, trabajando en atmósfera reductora (227 °C, 33 bar H₂ iniciales, 5 % en peso glicerina en 100 ml de disolución, 0,65 g catalizador, 3 horas de experimento).

Cabe mencionar que hubo problemas para identificar algunos de los productos de reacción en ciertos casos. Los productos líquidos se analizaron primeramente en un GC-MS con el primer objetivo de la identificación de los compuestos, sin embargo, el detector fue poco sensible a algunos de ellos y no arrojó resultados válidos. Otros compuestos aparecían en tiempos de retención en los que el detector MS se encuentra apagado para evitar la absorción de humedad en el equipo, lo que imposibilitaba nuevamente la identificación de dichas especies.

Considerando estas circunstancias y con el objeto de completar lo mejor posible el mapa de productos líquidos obtenidos, se realizaron diferentes análisis y cuantificaciones en un GC-FID empleando compuestos que, de acuerdo a literatura [33, 34, 36], eran mecánicamente susceptibles de estar presente en las muestras líquidas. Entre ellos, se tuvieron en cuenta para la realización de calibraciones: acroleína, propanal, ácido propanoico, 1-PO y 2-PO.

Dado que se detectaron nuevas especies propias de otras rutas de reacción y uno de los objetivos de este trabajo es estudiar los mecanismos de reacción que tienen lugar, los resultados de distribución de líquidos van a presentarse empleando como variable la selectividad.

La fase líquida producto consistía en una mezcla formada por 1,2-PDO, acetol, ácido propanoico, etanol y acetona como compuestos mayoritarios. También fueron detectados acroleína, etilenglicol, metanol y propanal. La presencia de propanal fue casi inapreciable, si bien se detectaron pequeños picos asociados a este en algunas muestras que permitieron corroborar la ruta de reacción seguida.

Los productos líquidos obtenidos son similares a los obtenidos en bibliografía, al emplear catalizadores de Ni soportados en zeolitas para la hidrogenólisis de glicerina [12, 37-39]. No obstante, en el presente trabajo han sido detectados y cuantificados un mayor número de compuestos que en otros trabajos, en los que los resultados se centraban fundamentalmente en

rendimientos y/o selectividades a determinados compuestos (1,2-PDO o 1,3-PDO, acetol, etilenglicol, etanol o 1-PO, variando en función del trabajo) y sin proponer un mapa completo del mecanismo de reacción seguido.

De acuerdo con los resultados mostrados en la *Tabla 7.8*, es destacable el aumento de actividad global para todos los catalizadores, así como el aumento de CC_{liq} , que corresponde prácticamente a todo el C reaccionado, si se comparan con los resultados obtenidos en atmósfera de N_2 (*Tabla 7.7*). La formación de productos gaseosos en estas condiciones es casi despreciable.

Tabla 7.8. Resultados de los experimentos en atmósfera de H_2

	NiO/X	Ni/X	NiO/LTA	Ni/LTA	NiO/ZSM-5	Ni/ZSM-5
χ_{gli} (%)	32,89	41,28	25,65	47,16	33,36	51,30
CC_{liq} (%)	31,17	40,86	25,52	46,72	33,09	51,10
CC_{gas} (%)	1,72	0,41	0,13	0,45	0,26	0,20
Selectividad (%)						
1,2-PDO	1,15	54,53	-	58,26	7,25	14,12
Acetol	15,95	5,61	25,08	6,05	30,03	34,22
Propanal	-	-	-	-	0,03	0,05
Acetona	1,77	4,96	4,78	5,34	3,76	-
Acroleína	2,95	1,70	2,67	1,63	6,34	-
Ác. propanoico	74,55	2,90	62,68	3,10	39,92	51,61
Etilenglicol	-	0,16	-	0,16	0,02	-
EtOH	0,71	28,47	2,15	23,82	6,37	-
MeOH	2,92	1,68	2,64	1,62	6,29	-

La formación de acroleína y ácido propanoico estaría indicando que, además de la deshidratación de la glicerina a acetol en los centros ácidos Lewis y la reacción de craqueo ácido para dar etilenglicol, estaría teniendo lugar la deshidratación de la glicerina en los centros ácidos Brønsted para dar 3-hidroxiopropanal (3-HPA), que permitiría obtener acroleína y posteriormente ácido propanoico por disolución de la primera en el medio acuoso [33, 36]. Así mismo, el propanal se obtendría a partir de la deshidratación del 1,2-PDO [34].

Nuevamente, se van a indicar los resultados de acuerdo al tipo de zeolita empleada para la síntesis del catalizador y, posteriormente, realizar una comparativa de los catalizadores empleados.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo X

Los resultados obtenidos al introducir H_2 la atmósfera de reacción se muestran en la *Tabla 7.8*. Se aprecia un incremento notable de la χ_{gli} y la CC_{liq} en sendos estados de oxidación del catalizador, si se compara con los resultados obtenidos en atmósfera de N_2 (*Tabla 7.7*). La distribución de productos líquidos se ha visto modificada, apareciendo nuevas especies como el ácido propanoico y la acroleína.

El estado de oxidación de la fase metálica afecta a los valores de χ_{gli} , pero es más notable su influencia en la ruta de reacción seguida, por lo que las diferencias más relevantes se encuentran en la distribución de productos líquidos.

El catalizador NiO/X muestra una elevada selectividad a ácido propanoico. Esto indicaría, tal y como se ha comentado con anterioridad, que este catalizador catalizaría la sucesiva deshidratación de la glicerina a 3-HPA y a acroleína para, posteriormente, formar ácido propanoico al encontrarse en medio acuoso. El acetol es el siguiente producto mayoritario, aunque presenta un valor de selectividad muy inferior. También se detectaron pequeñas cantidades no significativas de etanol, metanol, acetona y 1,2-PDO.

Estos resultados indicarían que el catalizador no reducido compite por la deshidratación de la glicerina en los centros Lewis (para dar acetol) y en los centros Brønsted (para dar 3-HPA), viéndose favorecida en mayor medida esta última reacción. El hecho de que no se apreciara esta segunda ruta trabajando en atmósfera de N_2 , pese a presentar todos los catalizadores una pequeña concentración de centros Brønsted propios de su estructura, podría estar asociada con la formación de centros Brønsted transitorios (o lo que es lo mismo, protones transitorios) en presencia de una atmósfera de H_2 , por el denominado efecto de “*hydrogen spillover*” [40, 41], ya introducido en el Capítulo 6 del presente trabajo.

Cuando se emplea el catalizador reducido, Ni/X, la formación de 1,2-PDO se ve favorecida notablemente, gracias a la función metálica del Ni, en detrimento de la formación de ácido propanoico y, por tanto, de acroleína. Además, la producción de etanol se incrementa notablemente al reducir el catalizador, corroborándose de nuevo la relevancia de la función metálica en esa ruta de reacción.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo LTA

La atmósfera reductora ha permitido casi duplicar la χ_{gli} al utilizar el catalizador Ni/LTA, con respecto al NiO/LTA, hecho que también se ve reflejado en los valores de CC_{liq} . Tal y como ocurría con el catalizador soportado sobre la zeolita tipo X, el estado de oxidación del Ni ha afectado notablemente a la distribución de productos líquidos, que se muestra en la *Tabla 7.8*. De nuevo, vuelve a observarse que el catalizador reducido presenta como compuestos mayoritarios 1,2-PDO y etanol.

El catalizador NiO/LTA produce mayoritariamente productos a partir de la deshidratación de la glicerina en centros ácidos Lewis y Brønsted del catalizador, siendo mayoritarios los derivados de la deshidratación del 3-HPA (acroleína + ácido propanoico). A su vez, se observa que este catalizador no presenta función hidrogenante, pues no es capaz de producir 1,2-PDO a partir de acetol.

El catalizador reducido Ni/LTA muestra una tendencia muy similar a la observada previamente para el catalizador Ni/X, obteniendo una elevada selectividad a 1,2-PDO, en detrimento de la ruta de deshidratación a 3-HPA, así como un aumento notable de selectividad a etanol con respecto al catalizador sin reducir. De esta manera, estarían viéndose favorecidas aquellas rutas en las que la función metálica del catalizador tiene un rol destacable y predomina sobre la función ácida.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo ZSM-5

Siguiendo la tónica de las otras zeolitas, se observa en la *Tabla 7.8* que la atmósfera reductora aumenta el valor de χ_{gli} para estos catalizadores, siendo más activo, de nuevo, el catalizador previamente reducido, Ni/ZSM-5.

En este caso, el catalizador NiO/ZSM-5 muestra una distribución de líquidos más variada, formando bastantes productos de descomposición derivados de las diferentes rutas de reacción. El compuesto con mayor valor de selectividad es el ácido propanoico, seguido del acetol, por lo que nuevamente se observa las rutas de reacciones de deshidratación son las mayoritarias. El resto de compuestos muestra una selectividad discreta y similar entre ellos.

Para las condiciones de experimento con el catalizador oxidado, se han obtenido selectividades moderadas a 1,2-PDO, cuya presencia se ve corroborada por la detección de propanal en el análisis, producto de la deshidratación del 1,2-PDO. Destaca que, si bien se trata de valores de selectividad discretos, el catalizador NiO/ZSM-5 es el único que muestra una formación significativa de este compuesto si se compara con los catalizadores no reducidos NiO/X y NiO/LTA.

De acuerdo a los resultados previos, se ha observado que la formación de 1,2-PDO cuando se trabaja en atmósfera reductora requiere de Ni^0 como fase activa. Por ello, se plantea como hipótesis la posibilidad de que se haya podido reducir parcialmente el NiO presente en la estructura de la zeolita durante el experimento a 227 °C. De acuerdo con la bibliografía [21, 23], algunos tipos de zeolitas Ni/ZSM-5 pueden empezar a reducir las partículas de NiO más superficiales a partir de 170-200 °C. Los resultados obtenidos podrían indicar que, al menos para este catalizador, la función hidrogenante que aporta el Ni^0 se generaría por reducción *in-situ* de las partículas de NiO superficiales durante la propia reacción de hidrogenólisis a 227 °C.

Los valores moderados de selectividad a acetona, acroleína, etanol y metanol corroborarían las rutas de deshidratación de glicerina a acetol y 3-HPA para dar acetona y acroleína, respectivamente; así como la ruta de craqueo ácido, para formar etanol y metanol.

Al emplear el catalizador reducido Ni/ZSM-5, la distribución de productos se simplifica en gran medida, detectándose en los análisis 1,2-PDO, acetol y ácido propanoico mayoritariamente; también se determinó una pequeña cantidad de propanal en los líquidos. La selectividad a 1,2-PDO aumenta duplicando su valor, lo que corroboraría la necesidad de reducir completamente el níquel para favorecer la reacción de hidrogenación.

Además, a diferencia de lo observado para los catalizadores Ni/X y Ni/LTA, los valores de selectividad a acetol y ácido propanoico aumentan, si bien es éste último el que presenta un mayor cambio, indicando que la reacción de deshidratación de la glicerina en los centros ácidos Brønsted se estaría viendo favorecida. El catalizador Ni/ZSM-5 tiene mayor carácter ácido y menor hidrogenante, por lo que esto puede ser debido a la mayor acidez y menor contenido metálico de este catalizador.

Comparativa global de catalizadores

En los estudios de actividad particulares para cada tipo de zeolita, se ha podido observar que trabajar en atmósfera reductora presenta un efecto positivo en la actividad de los catalizadores, tanto en términos de χ_{gli} como de CC_{liq} . También se ha podido determinar un

cambio en el comportamiento catalítico y en la distribución de productos líquidos en función del estado de oxidación del Ni de los catalizadores. Es destacable la aparición de la ruta catalítica del intermedio 3-HPA, que involucra a los centros ácidos Brønsted y que no se observó al trabajar en atmósfera de N_2 .

Observando los catalizadores no reducidos, es el NiO/ZSM-5 el que presenta mayores valores tanto de χ_{gli} como de CC_{liq} , seguido del catalizador NiO/X y NiO/LTA. Respecto a la distribución de productos líquidos, todos los catalizadores NiO/zeolita muestran una variedad de productos derivados de diversas reacciones de transformación de la glicerina. En general, predominan los productos de deshidratación, el acetol y el ácido propanoico. El catalizador NiO/ZSM-5 es el único que presenta un valor significativo de selectividad a 1,2-PDO pese a ser el catalizador con menor contenido en Ni. Como se ha comentado, es posible que esto sea debido a la reducción parcial *in-situ* de las partículas de NiO más superficiales de este catalizador, que tendrían el suficiente poder hidrogenante para hidrogenar parte del acetol formado y obtener 1,2-PDO.

Por otro lado, los catalizadores reducidos presentan una mayor formación de 1,2-PDO en todos los casos, especialmente para los catalizadores que presentan mayor contenido de Ni (Ni/X y Ni/LTA) en los que es el producto mayoritario. Dichos catalizadores, además, presentan valores de selectividad a etanol destacables, siendo éste el segundo producto mayoritario de los líquidos. El catalizador Ni/ZSM-5, por el contrario, muestra una distribución de líquidos diferente y formada mayoritariamente por ácido propanoico y acetol, indicando que en este catalizador predomina la función ácida sobre la función metálica, lo que podría ser debido al menor contenido de Ni de este catalizador.

7.3.2.3. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica

Al introducir H_2 como atmósfera de reacción se ha podido mejorar notablemente la actividad global de los catalizadores, así como obtener una distribución de productos líquidos diferente a la conseguida trabajando bajo atmósfera inerte.

De acuerdo con la bibliografía, la temperatura es uno de los parámetros que más afecta a la actividad catalítica en el proceso de hidrogenólisis en fase acuosa, donde generalmente un aumento de ésta lleva a una mayor actividad global [34, 36].

En base a esta información, se realizaron experimentos variando únicamente la temperatura de reacción y manteniendo los demás parámetros de reacción fijos. Así, se realizaron experimentos adicionales a 200 y a 250 °C para las tres zeolitas, empleando los catalizadores en su forma oxidada y reducida.

Los resultados correspondientes a las variables globales (χ_{gli} , CC_{liq} y CC_{gas}) se han representado en el mismo gráfico de barras. Los valores de CC_{liq} se muestran de color azul, mientras que los correspondientes a CC_{gas} se representan de color morado. El estado de oxidación del catalizador se diferencia en el relleno del gráfico: los catalizadores NiO/zeolita representados con relleno sólido del gráfico y los catalizadores Ni/zeolita, con relleno rayado.

Dado que el objetivo de este apartado era determinar la influencia de la temperatura en la distribución de productos líquidos, estos resultados se van a presentar diferenciando las

tendencias de selectividad para cada ruta de reacción: la del 1,2-PDO y la de la acroleína. También se muestran las tendencias de selectividad a etanol y metanol, que no se van a englobar en una misma ruta de reacción dado que, como se ha comentado anteriormente, el etanol podría producirse también a partir del craqueo del 1,2-PDO.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo X

Los resultados de χ_{gli} y conversión de C correspondientes a los catalizadores soportados sobre la zeolita X se muestran en la *Figura 7.6*. En todos los casos predomina nuevamente la formación de productos líquidos frente a productos gaseosos. Al aumentar la temperatura desde 200 a 250 °C, la χ_{gli} ha variado desde 22,83 y 22,33 % hasta 45,31 y 65,04 % para los catalizadores NiO/X y Ni/X, respectivamente. Así mismo, la CC_{liq} ha seguido la misma tendencia, variando desde 20,19 y 18,55 % hasta 41,19 y 62,51 %, para NiO/X y Ni/X respectivamente.

Puede observarse en la *Figura 7.6* que los valores de χ_{gli} se ven incrementados casi linealmente al aumentar la temperatura de reacción, tanto para el catalizador oxidado como el reducido. Además, la diferencia de actividad entre dichos catalizadores se ve incrementada al aumentar el valor de la temperatura de reacción

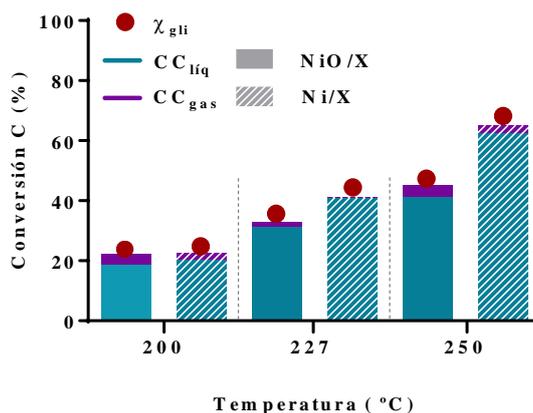


Figura 7.6. Evolución de variables globales con la temperatura para los catalizadores soportados sobre la zeolita X en atmósfera de H₂

Catalizador NiO/X

En la *Figura 7.7* puede observarse que a 200 °C de temperatura, el catalizador oxidado NiO/X únicamente deshidrata la glicerina para formar mayoritariamente acetona. Se han detectado también cantidades moderadas de acetol y 1,2-PDO. La ruta de la acroleína muestra que la formación de este compuesto y de su derivado, el ácido propanoico, es despreciable a esta temperatura de operación. Mientras, se obtienen también pequeñas cantidades de metanol y de etanol, siendo ésta última prácticamente despreciable.

Al aumentar la temperatura hasta 227 °C, se observa un cambio de mecanismo, al producir un efecto negativo en la selectividad a acetona, que disminuye drásticamente, en beneficio de la formación de ácido propanoico a partir de acroleína. Viendo este resultado, es posible que los centros Brønsted transitorios, a los que podría estar asociada la formación del intermedio de reacción de la acroleína (3-HPA), requieran de temperaturas superiores a 200 °C

para su activación. A esta temperatura, el acetol y 1,2-PDO siguen mostrando valores poco significativos de selectividad. Además, tanto el metanol como el etanol también se ven favorecidos por el aumento de temperatura, aunque suponen cambios mínimos en sus respectivas selectividades.

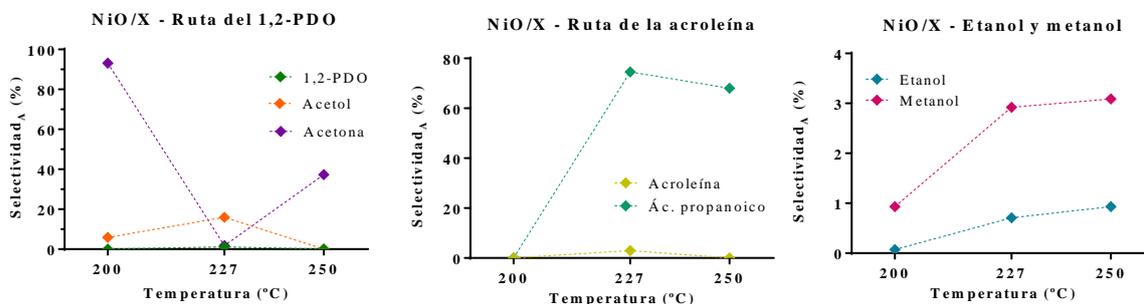


Figura 7.7. Influencia de la temperatura en la selectividad a productos líquidos para el catalizador NiO/X en atmósfera de H₂

Cuando se eleva la temperatura a 250 °C, la selectividad a acetona aumenta, mientras, que los valores de selectividad a 1,2-PDO y acetol siguen siendo mínimos. La selectividad a ácido propanoico disminuye ligeramente, mientras que los valores de selectividad a etanol y metanol muestran un pequeño aumento.

Catalizador Ni/X

Las selectividades a productos líquidos con el catalizador Ni/X para las distintas temperaturas estudiadas se muestran en la *Figura 7.8*.

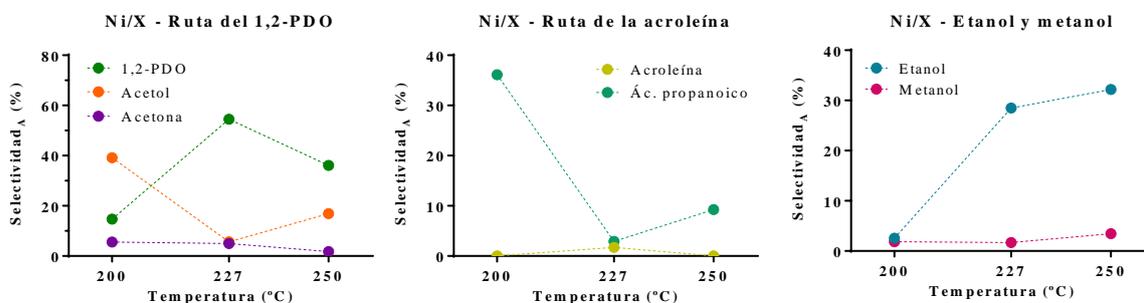


Figura 7.8. Influencia de la temperatura en la selectividad a productos líquidos para el catalizador Ni/X en atmósfera de H₂

A 200 °C de temperatura los productos mayoritarios son el acetol y el ácido propanoico, productos líquidos derivados de la deshidratación de la glicerina. La selectividad a 1,2-PDO presenta también valores significativos, aunque inferiores a los de estos compuestos.

Al aumentar la temperatura a 227 °C, se maximiza la selectividad a 1,2-PDO, en detrimento de los productos de deshidratación (acetol y ácido propanoico). El etanol, por otro lado, muestra también un aumento significativo en su selectividad, mientras, el metanol no presenta cambios significativos.

Un aumento de temperatura hasta 250 °C supone un descenso en la selectividad a 1,2-PDO en beneficio del acetol, que ve aumentado su valor, así como el ácido propanoico. El

etanol continúa aumentando su selectividad, mientras el metanol muestra también un pequeño ascenso.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo LTA

La *Figura 7.9* muestra los resultados globales correspondientes a los experimentos con los catalizadores soportados sobre la zeolita LTA. Nuevamente, predomina la formación de productos líquidos para las tres temperaturas de operación. El aumento de temperatura no afecta de manera destacable a la actividad catalítica correspondiente al catalizador NiO/LTA, donde la χ_{gli} ha variado entre 24,81-25,65 %. Los valores de CC_{liq} para este catalizador han variado entre 20,68-25,52 %, alcanzándose un pequeño máximo para la temperatura intermedia de 227 °C.

Por otro lado, el catalizador Ni/LTA presenta un aumento de actividad para valores de temperatura superiores a 227 °C, variando los valores de χ_{gli} entre 47,17-67,33 % y la CC_{liq} entre 46,72-66,86 %. La formación de productos gaseosos es despreciable a cualquier temperatura de operación.

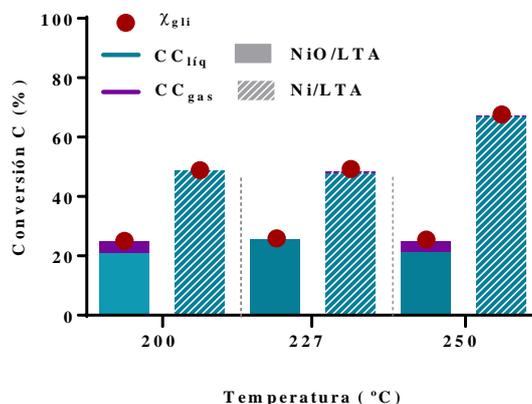


Figura 7.9. Evolución de variables globales con la temperatura para los catalizadores soportados sobre la zeolita LTA en atmósfera de H₂

Catalizador en forma oxidada NiO/LTA

La *Figura 7.10* muestra que a 200 °C mayoritariamente se ha seguido la ruta de reacción de la acroleína, para obtener ácido propanoico y, en un segundo lugar, se tendría la deshidratación de la glicerina para dar acetol.

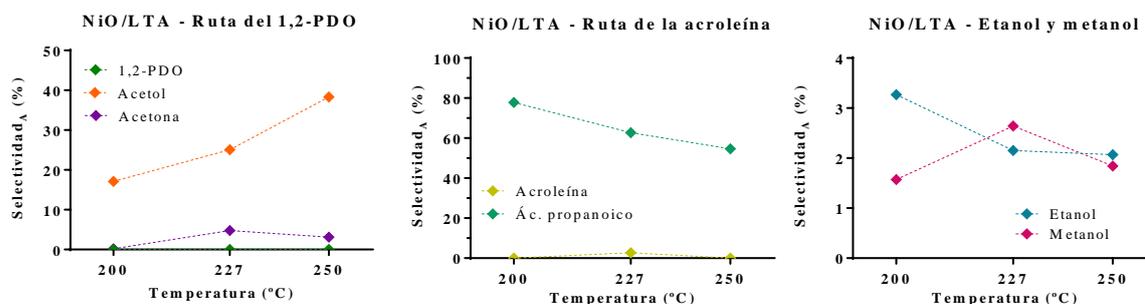


Figura 7.10. Influencia de la temperatura en la selectividad a productos líquidos para el catalizador NiO/LTA en atmósfera de H₂

Aumentar la temperatura hasta 227 °C supone un incremento en la selectividad a acetol, en detrimento de la selectividad a ácido propanoico. La selectividad a acetona se ve incrementada ligeramente, mientras que sigue sin producirse 1,2-PDO en estas condiciones. La selectividad a etanol, en cambio, muestra una disminución que equivale al aumento de selectividad del metanol, aunque se trata de valores muy pequeños de esta variable.

A 250 °C se puede observar que la selectividad a acetol continúa incrementándose, mientras que la de ácido propanoico sigue mostrando una tendencia descendente. Por otro lado, las selectividades a acetona y etanol no varían prácticamente con respecto a las obtenidas a 227 °C, mientras que el metanol sí muestra un pequeño descenso en su valor.

Catalizador Ni/LTA

Cuando se utiliza el catalizador reducido, se puede observar en la *Figura 7.11* que a 200 °C los productos mayoritarios son el etanol y el acetol, seguidos del ácido propanoico. La selectividad a metanol alcanza valores bajos, en torno al 5 %, mientras que el resto de compuestos muestra valores de selectividad prácticamente nulos en estas condiciones.

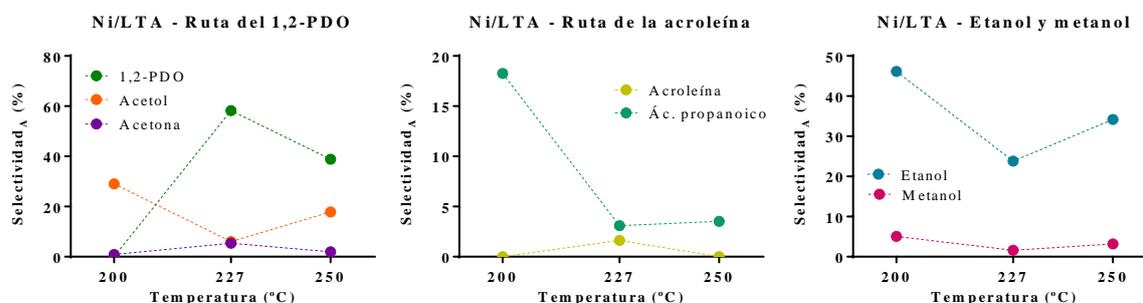


Figura 7.11. Influencia de la temperatura en la selectividad a productos líquidos para el catalizador Ni/LTA en atmósfera de H₂

Al aumentar la temperatura a 227 °C, la distribución a productos cambia, siendo el 1,2-PDO el producto mayoritario, seguido del etanol y finalmente, del acetol y el ácido propanoico. El metanol disminuye su valor de selectividad, con respecto al obtenido a 200 °C, mientras que la acroleína aumenta discretamente su valor de selectividad.

Al continuar aumentando la temperatura hasta 250 °C, la selectividad a 1,2-PDO disminuye, en beneficio de la selectividad a acetol y etanol, fundamentalmente. El ácido propanoico y el metanol prácticamente no varían sus valores de selectividad, con respecto a los obtenidos a 227 °C.

Catalizador soportado sobre la zeolita tipo ZSM-5

Los resultados globales de actividad se muestran en la *Figura 7.12*. Tal y como ha ocurrido con las otras zeolitas estudiadas, la glicerina reaccionada forma fundamentalmente productos líquidos. El aumento de temperatura presenta un ligero ascenso en la actividad del catalizador oxidado, NiO/ZSM-5, mientras que no tiene un efecto tan relevante cuando se emplea el catalizador reducido Ni/ZSM-5

Los valores de χ_{gli} han variado entre 22,29-39,24 % para el catalizador NiO/ZSM-5 y entre 51,30-54,41 % para el catalizador Ni/ZSM-5. La CC_{liq} , por su parte, ha variado entre 20,74 - 33,09 % para el catalizador oxidado y entre 50,48-51,10 % para el reducido.

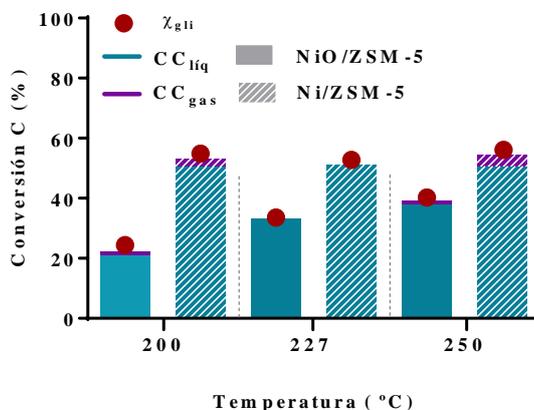


Figura 7.12. Evolución de variables globales con la temperatura para los catalizadores soportados sobre la zeolita ZSM-5 en atmósfera de H_2

Catalizador NiO/ZSM-5

En la Figura 7.13 se puede apreciar que a 200 °C, de nuevo, los productos mayoritarios son los derivados de la deshidratación de la glicerina, fundamentalmente ácido propanoico y acetol. También se han obtenido pequeños valores de selectividad a etanol y metanol, en torno al 2 %.

Al elevar la temperatura a 227 °C, la selectividad a acetol aumenta, en detrimento de la selectividad a ácido propanoico. Además, se han formado cantidades de 1,2-PDO, con un valor de selectividad en torno al 15 %. Las selectividades a etanol y metanol han disminuido y presentan valores prácticamente nulos, como la acetona y la acroleína.

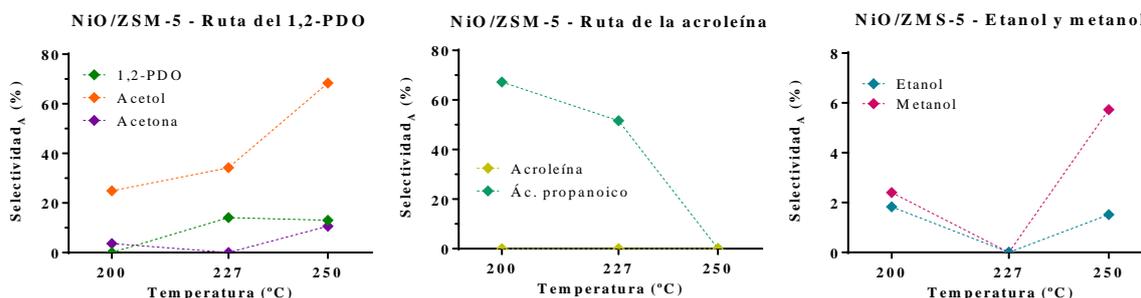


Figura 7.13. Influencia de la temperatura en la selectividad a productos líquidos para el catalizador NiO/ZSM-5 en atmósfera de H_2

Finalmente, el aumento de temperatura hasta 250 °C supone también un aumento de la selectividad de acetol, viéndose claramente favorecida esta ruta de reacción frente a la ruta del ácido propanoico, que alcanza su valor mínimo de selectividad. El 1,2-PDO mantiene su valor de selectividad, mientras que la acetona lo incrementa hasta alcanzar valores en torno al 10 %.

Por otro lado, el metanol alcanza su máximo de esta variable y la del etanol también vuelve a aumentar hasta valores similares a los observados a 200 °C.

Catalizador en forma reducida Ni/ZSM-5

La Figura 7.14 presenta unas tendencias diferentes a las observadas para el catalizador sin reducir. A 200 °C el producto líquido mayoritario es la acetona, presentando pequeñas cantidades de etanol y metanol. No hay formación significativa de 1,2-PDO o acetol, ni tampoco de ácido propanoico o acroleína.

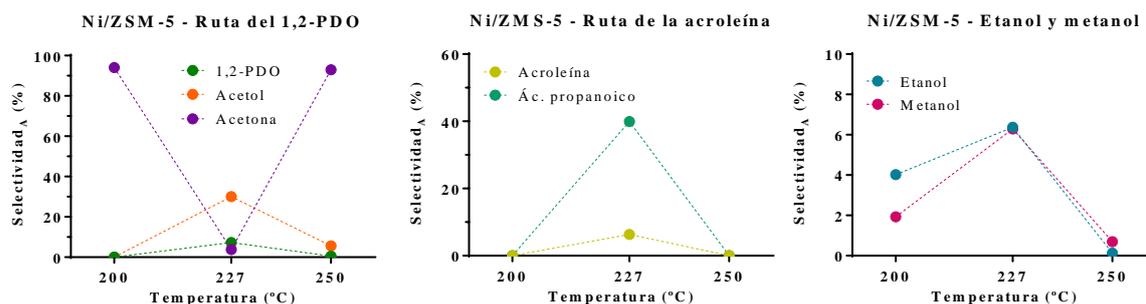


Figura 7.14. Influencia de la temperatura en la selectividad a productos líquidos para el catalizador Ni/ZSM-5 en atmósfera de H₂

Aumentar la temperatura hasta 227 °C supone un cambio destacable de selectividad en la ruta de la acroleína en detrimento de la selectividad a acetona, aumentando notablemente el valor a ácido propanoico y también el de acroleína. El acetol, en cambio, muestra un máximo a esa temperatura, en torno a 35%. El metanol y el etanol también presentan un máximo de selectividad a esta temperatura aunque se trata de compuestos minoritarios.

Finalmente, a la temperatura de 250 °C, la selectividad a acetona vuelve a aumentar hasta alcanzar valores similares a los obtenidos a 200 °C, siendo prácticamente el único producto líquido formado. En consecuencia, la selectividad a ácido propanoico cae, así como la de acetol, 1,2-PDO, etanol y metanol.

Comparativa global de catalizadores

Tal y como se ha llevado a cabo en los apartados previos, va a realizarse una breve comparativa de los comportamientos catalíticos de los diferentes catalizadores probados. En este caso, dicha comparativa se va a realizar en base a las diferentes rutas de reacción llevadas a cabo por los catalizadores en los rangos de temperatura indicados. Los resultados de todos los catalizadores a las diferentes temperaturas de operación, se muestran agrupados en la *Tabla 7.9*.

En primer lugar, se ha determinado que el comportamiento catalítico de todos ellos muestra diferencias significativas en la distribución de productos líquidos al modificar la temperatura de operación. Esto podría estar relacionado con las diferentes cinéticas y/o termodinámicas propias de cada reacción química y que requeriría de un estudio más detallado para poder determinar tendencias claras.

Diversos autores han realizado estudios sobre la cinética y/o termodinámica de este proceso, empleando diversos catalizadores y condiciones de operación [31, 32, 35, 37]. En general, se propone que aumentar la temperatura supone un efecto positivo en los valores de conversión de glicerina, aunque disminuye la selectividad a algunos productos, como 1,2-PDO o etilenglicol; aunque otros, como el acetol o el metanol, no muestran una tendencia clara con el aumento de esta variable [32]. En el trabajo de Nimlos et al. [39], que estudia al detalle diferentes mecanismos de deshidratación de la glicerina, proponen que la formación de acetol y 3-HPA son procesos exotérmicos (entalpías de reacción de -7,8 y -10,9 Kcal/mol, respectivamente), presentando ambas reacciones una barrera energética elevada y superior para el 3-HPA (60,0 y 53,1 Kcal/mol, respectivamente). Estos resultados también fueron observados en el trabajo de Fang et al. [42], donde proponen que en presencia de un catalizador ácido, la formación de acetol es un proceso más espontáneo que la de 3-HPA (valores de Energía Libre de Gibbs de -81,6 frente a -48,6 KJ/mol) y que, además, la reactividad del 1,2-PDO para formar otros productos es menor que la de la glicerina.

Tabla 7.9. Selectividades a productos de los experimentos realizados a diferentes temperaturas y atmósfera de H₂

	NiO/X	Ni/X	NiO/LTA	Ni/LTA	NiO/ZSM-5	Ni/ZSM-5
<i>T = 200 °C</i>						
1,2-PDO	0	16,70	0	0	0	0
Acetol	5,90	44,54	17,11	29,05	24,89	0
Acetona	93,10	6,36	0,17	0,87	3,62	94,04
Acroleína	0	0	0,02	0	0	0
Ác. propanoico	0	36,11	77,83	18,25	67,22	0
Etilenglicol	0	0,03	0	0,60	0,03	0
EtOH	0,07	2,90	3,27	46,14	1,83	4,02
MeOH	0,93	2,09	1,57	5,08	2,40	1,93
<i>T = 227 °C</i>						
1,2-PDO	1,15	54,53	0	58,26	14,12	7,25
Acetol	15,95	5,61	25,08	6,06	34,22	30,03
Acetona	1,77	4,96	4,78	5,34	0	3,76
Acroleína	2,95	1,70	2,67	1,62	0	6,34
Ác. propanoico	74,55	2,90	62,68	3,10	51,61	39,92
Etilenglicol	0	0,16	0	0,16	0	0,02
EtOH	0,71	28,47	2,15	23,82	0	6,37
MeOH	2,92	1,68	2,64	1,62	0	6,29
<i>T = 250 °C</i>						
1,2-PDO	0	37,25	0	38,83	13,03	0,54
Acetol	0	17,40	38,33	17,86	68,39	5,62
Acetona	37,30	1,85	3,12	1,99	10,63	92,94
Acroleína	0	0	0	0	0	0
Ác. propanoico	68,05	9,25	54,62	3,53	0	0
Etilenglicol	0	0,37	0,02	0,44	0,05	0
EtOH	0,93	33,19	2,07	34,20	1,52	0,13
MeOH	3,09	3,55	1,84	3,17	5,73	0,70

En este trabajo, se ha podido observar también el aumento de los valores de χ_{gli} al aumentar la temperatura de operación; sin embargo, dada la variedad de productos líquidos obtenidos, es difícil establecer tendencias claras de la influencia de esta variable en la selectividad a productos únicamente con los resultados obtenidos. Se ha observado, además, que la ruta de reacción y el efecto de la temperatura varían con el estado de oxidación del metal.

Catalizadores NiO/zeolita

En los resultados de los experimentos llevados a cabo a 200 °C empleando los catalizadores no reducidos, la formación de 1,2-PDO es nula en todos los casos. No es así en el caso del acetol, que sí muestra valores significativos, siendo el catalizador NiO/ZSM-5 el que muestra un máximo en el valor de selectividad a este producto líquido. Por otro lado, el catalizador NiO/X muestra un máximo en la selectividad a acetona, siendo este valor muy inferior o prácticamente despreciable en el caso de los otros dos catalizadores. La cantidad de acroleína detectada es muy baja o despreciable en todos los casos, dado que la mayor parte de ella reacciona para formar ácido propanoico en cantidades destacables, salvo en el caso del catalizador soportado sobre la zeolita X. Las cantidades de etilenglicol detectadas fueron también mínimas o despreciables, posiblemente porque éste reaccionaba para producir pequeñas cantidades de metanol o etanol. Se detectó metanol en el caso de los tres catalizadores, siendo nuevamente poco destacable su selectividad. El etanol podría producirse también por reacción del 1,2-PDO, aunque dado que no se detectó este compuesto en estas condiciones, podría ser posible que todo el etanol formado proceda de la reacción del etilenglicol. En este caso, únicamente los catalizadores NiO/LTA y NiO/ZSM-5 mostraban una pequeña formación de etanol, si bien se trataba de valores pequeños.

Los resultados de los experimentos realizados a 227 °C muestran que, entre los catalizadores sin reducir, únicamente el catalizador NiO/ZSM-5 presentó un valor destacable de selectividad a 1,2-PDO. Sin embargo, si se observan selectividades notables a acetol para los catalizadores NiO/X, NiO/LTA y NiO/ZSM-5. Mientras que la formación de acetona fue poco relevante, únicamente el catalizador NiO/LTA mostró un valor significativo de selectividad. Únicamente para los catalizadores NiO/X y NiO/LTA se pudo detectar acroleína, si bien todos presentaban formación destacable de ácido propanoico a esta temperatura de operación. Por otro lado, únicamente estos dos catalizadores los que produjeron de manera poco selectiva cantidades de etanol y metanol.

Finalmente, los resultados a la temperatura de 250 °C muestran que los catalizadores no reducidos no produjeron 1,2-PDO, salvo el catalizador NiO/ZSM-5. El acetol únicamente estuvo presente en las zeolitas NiO/LTA y NiO/ZSM-5, mientras que todos ellos permitieron la formación de acetona. Toda la acroleína formada por los catalizadores NiO/X y NiO/LTA reaccionó para dar ácido propanoico; en cambio, el catalizador soportado sobre la zeolita ZSM-5 no produjo ninguno de estos productos. Se detectaron en todos los casos pequeñas cantidades despreciables de etilenglicol y bajos valores de selectividad a etanol y metanol.

Catalizadores Ni/zeolita

Para los catalizadores reducidos, a la temperatura de 200 °C se obtuvo 1,2-PDO únicamente en el caso del catalizador Ni/X. Además, el acetol fue detectado en cantidades significativas para los catalizadores Ni/X y Ni/LTA. En todos los casos se produjo acetona, pero fue el catalizador Ni/ZSM-5 el que mostró un valor de selectividad a este producto muy

superior. Respecto a la ruta de la acroleína, no se detectaron cantidades de ésta para ninguno de los catalizadores reducidos, pues toda reaccionaba para formar ácido propanoico de manera significativa, salvo para la zeolita Ni/ZSM-5, por lo que se podría determinar que esta zeolita, a esa temperatura de operación, no seguiría esa ruta. La ruta del etilenglicol, si bien volvía a ser minoritaria, mostraba pequeñas cantidades de este compuesto. Además, se obtuvieron valores de selectividad a etanol destacables para la zeolita Ni/LTA. Se obtuvo también metanol en todos los casos, pero se trataba nuevamente de pequeñas cantidades.

Los catalizadores reducidos Ni/X y Ni/LTA, mostraron formación notable de 1,2-PDO a 227 °C, siendo éste el compuesto mayoritario, seguido del etanol. Para el caso del catalizador Ni/ZSM-5 la selectividad a 1,2-PDO fue inferior, en beneficio de la selectividad a acetol, que fue superior a la obtenida para los catalizadores Ni/X y Ni/LTA. La selectividad a acroleína se vio disminuida al reducir estos dos catalizadores, presentando la tendencia opuesta en el caso del Ni/ZSM-5. Al reducir los catalizadores, la selectividad a ácido propanoico disminuyó notablemente, especialmente en el caso de los catalizadores soportados en las zeolitas X y LTA. Por otro lado, únicamente los catalizadores Ni/X y Ni/LTA produjeron etanol con una elevada selectividad, no siendo así para el catalizador soportado en la zeolita ZSM-5, que mostró, en cambio, un mayor valor de selectividad a metanol.

Los catalizadores reducidos, en cambio, mostraron a 250 °C valores notables de selectividad a 1,2-PDO para los catalizadores Ni/X y Ni/LTA, aunque pequeñas cantidades para la zeolita ZSM-5. Esta tendencia también se observó para el acetol, si bien el catalizador Ni/ZSM-5 lo produjo de manera más significativa que el 1,2-PDO, siendo especialmente destacable la formación de acetona para este catalizador. Nuevamente, en ninguno de los casos se detectó acroleína a esta temperatura y fueron solo los catalizadores Ni/X y Ni/LTA los que formaron ácido propanoico. Por otro lado, la formación de etilenglicol se vio ligeramente incrementada para los catalizadores soportados sobre las zeolitas X y LTA al operar a mayor temperatura, hecho que también se vio reflejado en los valores de selectividad a etanol, especialmente, y a metanol. Dado que el catalizador Ni/ZSM-5 no favorecía tanto esta ruta de reacción, los valores de selectividad a etilenglicol, etanol y metanol fueron poco significativos.

En base a estos resultados queda constatada la dificultad de encontrar tendencias de selectividad con el efecto de la temperatura. Para poder obtener conclusiones más precisas, sería necesario realizar un estudio paramétrico empleando diferentes alimentaciones con compuestos modelo. No obstante, en base a estos catalizadores y este sistema operacional, se puede plantear qué catalizadores y a qué temperatura se obtiene el compuesto con mayor selectividad para cada uno de ellos (*Tabla 7.10*).

Tabla 7.10. Propuesta de producto líquido con mayor selectividad para los diferentes catalizadores y temperaturas ensayadas

Catalizador	Temperatura (°C)	Producto (S _A , %)
NiO/X	200	Acetona (93,10)
Ni/X	227	1,2-PDO (54,53)
NiO/LTA	200	Ác. propanoico (77,83)
Ni/LTA	227	1,2-PDO (58,26)
NiO/ZSM-5	250	Acetol (68,39)
Ni/ZSM-5	200	Acetona (94,04)

7.3.3. Caracterización físico-química de los catalizadores usados

La recuperación de los catalizadores tras los experimentos se realizó mediante una primera separación del sólido por centrifugación. Tras la extracción del líquido y su conservación para los correspondientes análisis, se realizaron tres lavados y centrifugaciones consecutivos al sólido restante con agua ultra pura. Finalmente, la muestra se secó en la estufa a 105 °C.

7.3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Se ha realizado difracción de rayos X a las muestras de los experimentos correspondientes a los catalizadores reducidos y oxidados. Para ello y considerando los resultados que se obtuvieron, sólo se realizaron análisis a las muestras empleadas en los experimentos llevados a cabo bajo atmósfera de N₂, pues únicamente se buscaba conocer la estabilidad de los sólidos en el medio acuoso. Los resultados se muestran entre las Figuras 7.15-7.17.

Tal y como se indicó anteriormente en el apartado 7.3.1.3. *Difracción de rayos X (XRD)*, las fases correspondientes al NiO (JCPDS 47-1159) se observaron en los catalizadores frescos y también en los catalizadores usados sin reducir, a los ángulos de difracción de 37, 43 y 63 °. Mientras, para los catalizadores reducidos, se identificó la fase Ni (JCPDS 04-0850) a los ángulos de difracción 44 y 52 °.

Si se comparan los resultados obtenidos con los correspondientes a los catalizadores frescos calcinados, puede observarse que la zeolita más susceptible de modificación estructural en el medio acuoso es la zeolita tipo X. Su estructura se ha visto drásticamente alterada tanto en el caso del catalizador oxidado como del reducido. Esta alteración estructural también se ha podido apreciar para el catalizador usado Ni/LTA en mayor medida que para el NiO/LTA. Sin embargo, los catalizadores soportados en la zeolita ZSM-5 mantienen su estructura tras los experimentos.

Este fenómeno también se observó en el trabajo de Ryan et al. [30], en el cual estudiaron la estabilidad de las zeolitas tipo X y tipo ZSM-5 en procesos acuosos a temperatura, arrojando resultados en la misma línea. En dicho trabajo concluyeron que la estabilidad de las zeolitas en procesos acuosos a temperatura depende fundamentalmente del tipo de red de éstas, además de su ratio Si/Al. Plantearon, tal y como han hecho otros autores [43], que la degradación de la zeolita tipo X ocurría principalmente por la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si, más que por el proceso de desaluminización de la zeolita, principal causa de degradación en procesos en fase vapor.

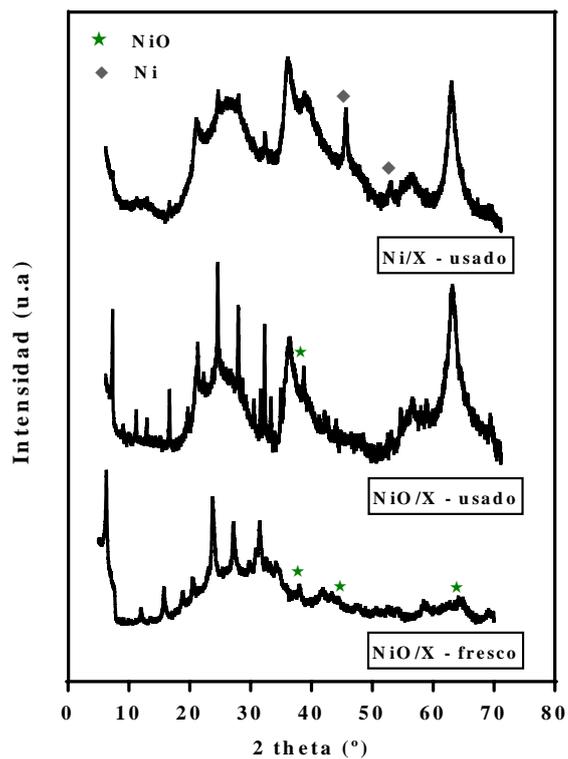


Figura 7.15. Difractogramas de los catalizadores soportados en la zeolita X

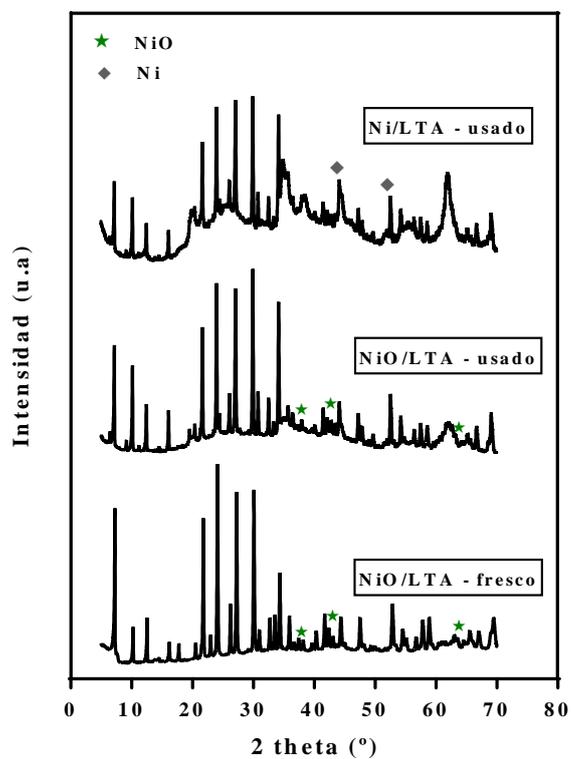


Figura 7.16. Difractogramas de los catalizadores soportados en la zeolita LTA

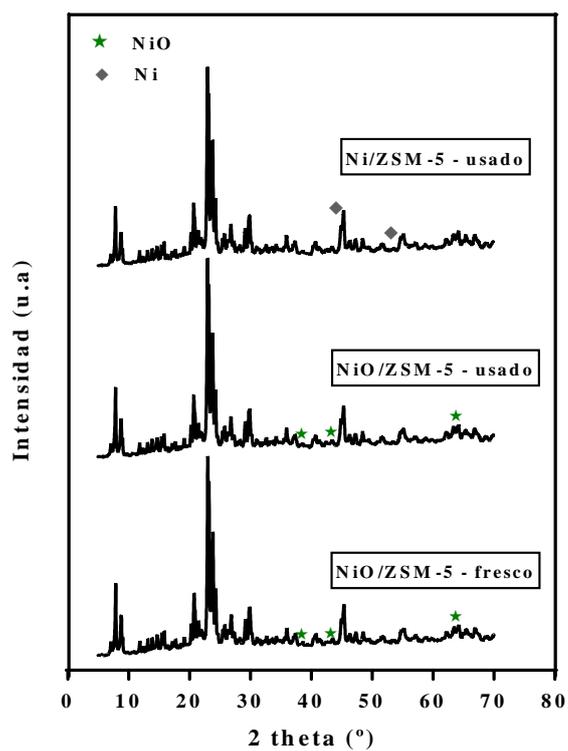


Figura 7.17. Difractogramas de los catalizadores soportados en la zeolita ZSM-5

7.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la idoneidad de las zeolitas del tipo X, LTA y ZSM-5 intercambiadas con Ni para el proceso de hidrogenólisis de glicerina en fase acuosa. Así mismo, se ha realizado un estudio comparativo de la influencia del estado de oxidación de la fase metálica en la actividad catalítica de los catalizadores, así como la influencia del tipo de atmósfera de reacción. De los resultados presentados a lo largo de este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones.

La atmósfera de reacción, así como el estado de oxidación de la fase activa, han mostrado una clara influencia en la actividad catalítica de todos los catalizadores estudiados en este Capítulo 7, afectando tanto a los parámetros globales de actividad (χ_{gli} y CC_{liq}), como a la distribución de productos líquidos.

Cuando se trabaja en atmósfera de N_2 , la actividad de los catalizadores sin reducir es muy baja, produciendo únicamente compuestos derivados de la deshidratación de glicerina, como acetol y acetona. Al reducir los catalizadores, la actividad se ve aumentada significativamente y se detecta 1,2-PDO, producto de la hidrogenación del acetol (además de acetol y acetona). También se identificó entre los productos de reacción etanol, derivado del craqueo ácido de la glicerina y sucesiva deshidratación/hidrogenación.

Utilizar una atmósfera reductora favorece notablemente a la actividad de los catalizadores, produciendo mayoritariamente productos líquidos. La distribución de dichos productos varía de manera significativa, implicando la presencia de nuevos compuestos que no fueron detectados en atmósfera de N_2 . Entre ellos, destacan fundamentalmente la acroleína y el ácido propanoico, compuesto derivado de ésta primera. En esta atmósfera de reacción, los catalizadores oxidados nuevamente siguen rutas de deshidratación de glicerina, destacando las rutas de obtención de acroleína-ácido propanoico y acetol-acetona, que compiten entre ellas. Así mismo, los catalizadores reducidos permiten la obtención de 1,2-PDO de manera notable, además de etanol.

Además, al trabajar en atmósfera reductora se ha observado que se fomenta notablemente la ruta de deshidratación de glicerina a 3-HPA, reacción que ocurre típicamente en centros Brønsted. El hecho de que esa ruta de reacción no se haya observado trabajando en atmósfera de N_2 , pese a que los catalizadores estudiados presentan una pequeña concentración de este tipo de centros ácidos, ha llevado a plantear la hipótesis de que el H_2 permita generar centros Brønsted transitorios por un mecanismo similar al presentando previamente en esta Tesis (Capítulo 6), denominado en literatura como “*hydrogen spillover*” y que permitiría la formación de un centro prótico por asistencia de los centros Lewis, en presencia de H_2 .

Así mismo, se ha visto, por tanto, que existe una clara diferencia de actividad cuando se emplean los catalizadores sin reducir y los reducidos, tanto para atmósfera de N_2 como atmósfera de H_2 . Esto estaría indicando que la función metálica del Ni^0 es necesaria para llevar a cabo la reacción de hidrogenación, como la del acetol a 1,2-PDO. En caso contrario, sólo son posibles las rutas de deshidratación en los centros ácidos Lewis (acetol-acetona) y en los centros Brønsted (3-HPA-acroleína-ácido propanoico).

Se ha estudiado también el efecto de la temperatura de reacción, entre 200-250 °C, cuando se trabaja en atmósfera reductora, determinando que es un parámetro operacional que

afecta claramente a la distribución de productos líquidos. Este proceso permitiría obtener diferentes productos líquidos de valor añadido (acetol, 1,2-PDO, ácido propanoico, acetona o etanol), que se ven influenciados de diferente manera por esta variable. Este estudio preliminar permitiría determinar qué rango de temperatura sería el más adecuado para maximizar la selectividad a los compuestos de interés. No obstante, esto requeriría de un estudio mucho más detallado y específico para cada catalizador y condiciones de operación para poder determinar tendencias claras.

También se ha podido corroborar que el medio de reacción afecta de manera notable a la estructura del catalizador, especialmente para la zeolita tipo X. Por tanto, dicha zeolita podría considerarse poco adecuada para este tipo de procesos.

7.5. Bibliografía

- [1] C.X.A. da Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J.A. Mota, Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol, *Green Chemistry*, 11 (2009) 38-41.
- [2] C. Hammond, Chapter 15 - Sn-Substituted Zeolites as Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Catalytic Technologies, in: P. Fornasiero, M. Cargnello (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2017, pp. 567-611.
- [3] T. Jiang, Q. Zhang, T.-J. Wang, Q. Zhang, L.-L. Ma, High yield of pentane production by aqueous-phase reforming of xylitol over Ni/HZSM-5 and Ni/MCM22 catalysts, *Energy Conversion and Management*, 59 (2012) 58-65.
- [4] X. Lin, Y. Lv, Y. Xi, Y. Qu, D.L. Phillips, C. Liu, Hydrogenolysis of Glycerol by the Combined Use of Zeolite and Ni/Al₂O₃ as Catalysts: A Route for Achieving High Selectivity to 1-Propanol, *Energy & Fuels*, 28 (2014) 3345-3351.
- [5] B. Meryemoglu, B. Kaya, S. Irmak, A. Hesenov, O. Erbatur, Comparison of batch aqueous-phase reforming of glycerol and lignocellulosic biomass hydrolysate, *Fuel*, 97 (2012) 241-244.
- [6] A. Vjunov, M.Y. Hu, J. Feng, D.M. Camaioni, D. Mei, J.Z. Hu, C. Zhao, J.A. Lercher, Following solid-acid-catalyzed reactions by MAS NMR spectroscopy in liquid phase--zeolite-catalyzed conversion of cyclohexanol in water, *Angewandte Chemie*, 53 (2014) 479-482.
- [7] Q. Zhang, T. Wang, B. Li, T. Jiang, L. Ma, X. Zhang, Q. Liu, Aqueous phase reforming of sorbitol to bio-gasoline over Ni/HZSM-5 catalysts, *Applied Energy*, 97 (2012) 509-513.
- [8] W. Zhang, B. Wang, J. Yang, P. Rui, N. Fan, W. Liao, X. Shu, Zeolite Fe-MFI as catalysts in the selective liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol, *Catalysis Communications*, 110 (2018) 97-101.
- [9] E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen, *Chemical communications*, 0 (2008) 6011-6012.
- [10] E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 326-333.
- [11] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, C.T. Williams, C. Liang, Hydrogenolysis of glycerol over HY zeolite supported Ru catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 185-192.
- [12] A. Kant, Y. He, A. Jawad, X. Li, F. Rezaei, J.D. Smith, A.A. Rownaghi, Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta, *Chemical Engineering Journal*, 317 (2017) 1-8.
- [13] Y. Li, L. Ma, H. Liu, D. He, Influence of HZSM5 on the activity of Ru catalysts and product selectivity during the hydrogenolysis of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 469 (2014) 45-51.
- [14] L.W. Niu, R.; Yang, H.; Xiang, L.; Jiang, F.; Xiao, G., Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu-MgO/USY catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 2230-2235.
- [15] S. Van de Vyver, E. D'Hondt, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Preparation of Pt on NaY zeolite catalysts for conversion of glycerol into 1,2-propanediol, 175 (2010) 771-774.
- [16] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 75-92.

- [17] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- [18] K.M. Dontsova, L.D. Norton, C.T. Johnston, Calcium and Magnesium Effects on Ammonia Adsorption by Soil Clays, *Soil Science Society of America Journal*, 69 (2005) 1225-1232.
- [19] B. Liu, S.C. Oh, H. Chen, D. Liu, The effect of oxidation of ethane to oxygenates on Pt- and Zn-containing LTA zeolites with tunable selectivity, *Journal of Energy Chemistry*, (2018).
- [20] H. Tounsi, S. Mseddi, S. Djemel, Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap, *Physics Procedia*, 2 (2009) 1065-1074.
- [21] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 262 (2004) 155-166.
- [22] L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi, The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size, *Crystal Research and Technology*, 43 (2008) 1300-1306.
- [23] S.V. J. Kärger, *Diffusion in Zeolites. Handbook of Zeolite Science and Technology*. Editor: S. M. Auerbach., Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [24] Database of Zeolite Structures. *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)*. Recuperado de: www.iza-structure.org/databases/, 2017.
- [25] A.H. Badran, J. Dwyer, N.P. Evmerides, J.A. Manford, Ferric ion exchange and breakdown of crystalline structure in zeolites, *Inorganica Chimica Acta*, 21 (1977) 61-64.
- [26] W. Lutz, B. Fahlke, U. Lohse, M. Bülow, J. Richter-Mendau, Crystal destruction of zeolite NaA during ion exchange with magnesium and calcium ions, *Crystal Research and Technology*, 18 (1983) 513-518.
- [27] S. H. Chien, W.-L. Chiang, Catalytic properties of NiX zeolites in the presence of cerium additives, *Applied Catalysis*, 61 (1990) 45-61.
- [28] M.M. Yung, A.K. Starace, C. Mukarakate, A.M. Crow, M.A. Leshnov, K.A. Magrini, Biomass Catalytic Pyrolysis on Ni/ZSM-5: Effects of Nickel Pretreatment and Loading, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 5259-5268.
- [29] J.W. Park, G. Seo, IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities, *Applied Catalysis A: General*, 356 (2009) 180-188.
- [30] G. Busca, Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 254 (2017) 3-16.
- [31] S.M. Pudi, A. Zoeb, P. Biswas, S. Kumar, Liquid phase conversion of Glycerol to Propanediol over highly active Copper/Magnesia catalysts, 2015.
- [32] E. van Ryneveld, A.S. Mahomed, P.S. van Heerden, M.J. Green, H.B. Friedrich, A catalytic route to lower alcohols from glycerol using Ni-supported catalysts, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1819-1827.
- [33] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 248-256.

- [34] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [35] E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO₂ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 103-112.
- [36] P. Berteau, B. Delmon, J.L. Dallons, A. Van Gysel, Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction, *Applied Catalysis*, 70 (1991) 307-323.
- [37] Z. Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, W. Yuan, Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18 (2010) 384-390.
- [38] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Effect of acid (CH₃COOH, H₂SO₄ and H₃PO₄) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 362-371.
- [39] M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, X. Qian, M.E. Himmel, D.K. Johnson, Mechanisms of Glycerol Dehydration, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 6145-6156.
- [40] R. Ueda, T. Kusakari, K. Tomishige, K. Fujimoto, Nature of Spilt-over Hydrogen on Acid Sites in Zeolites: Observation of the Behavior of Adsorbed Pyridine on Zeolite Catalysts by Means of FTIR, 2000.
- [41] A.H. Zhang, I. Nakamura, K. Fujimoto, A new phenomenon and probe reaction on hydrogen spillover, in: C. Li, Q. Xin (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1997, pp. 391-400.
- [42] Z. Fang, R.L. Smith, X. Qi, *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*, Springer Singapore 2017.
- [43] O. Marie, P. Massiani, F. Thibault-Starzyk, Infrared Evidence of a Third Brønsted Site in Mordenites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 5073-5081.

CAPÍTULO 8

CHAPTER 8

Resumen, conclusiones generales

y trabajo futuro

Summary, general conclusions

and future work

ÍNDICE

8.1. Resumen del trabajo	321
8.2. Conclusiones generales	326
8.2.1. Sistemas catalíticos Ni/CeO ₂ y NiCoAlMg	326
8.2.2. Sistemas catalíticos Pt/WO _x -Al ₂ O ₃	327
8.2.3. Sistemas catalíticos Ni/zeolita.....	328
8.3. Trabajo futuro.....	330

8.1. Resumen del trabajo

El presente trabajo está englobado en el ámbito de la producción de productos químicos líquidos de valor añadido a partir de procesos catalíticos en fase acuosa, empleando glicerina como alimentación. En concreto, se ha desarrollado el proceso de hidrogenólisis de glicerina en fase acuosa con aporte externo de hidrógeno y sin aporte de hidrógeno, es decir, el generado *in-situ* en el proceso a partir de la reacción de reformado acuoso de glicerina.

La distribución de productos líquidos obtenida ha variado en función del sistema catalítico empleado, obteniendo productos como 1,2-PDO, 1,3-PDO, acetol, etilenglicol, etanol, acroleína o ácido propanoico. Algunos de estos compuestos se producen comercialmente a partir de fuentes de origen fósil. Por ello resulta interesante su obtención a partir de una fuente renovable, como es la glicerina.

Para llevar a cabo el proceso de hidrogenólisis, es necesaria la presencia de un catalizador con función metálica y ácida. En esta Tesis Doctoral, se han estudiado materiales muy diversos y con propiedades físico-químicas muy diferentes que han afectado a su actividad catalítica.

En primer lugar, en el **Capítulo 4** se han estudiado diferentes catalizadores de Ni soportados sobre óxido de cerio (Ni/CeO₂) y la influencia de las variables de síntesis en su actividad catalítica. La actividad catalítica de estos materiales se estudió en una instalación a pequeña escala de laboratorio que opera en continuo sin aporte externo de hidrógeno, a 33 bar de presión, 227 °C y un ratio W_{cat}/\dot{m}_{gli} de 20 (g_{cat}·min/g_{gli}), alimentando un caudal de 1 ml/min de una disolución acuosa de glicerina del 5 % en peso. Los catalizadores empleados fueron preparados por impregnación a humedad incipiente, variando el contenido de níquel (10-20 % en peso), la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂ (500 ó 700 °C) y la temperatura de calcinación del precursor catalítico hidratado (600-800 °C). Los productos gaseosos fueron analizados por cromatografía de gases con un micro-GC conectado *online* a la instalación, mientras que los productos líquidos se analizaron posteriormente por cromatografía de gases empleando un GC-FID, además de analizar el carbono orgánico total de dichos líquidos mediante TOC.

Se pudo determinar que las condiciones de síntesis de los catalizadores eran un factor determinante en sus propiedades físico-químicas, especialmente en el tamaño de cristalita de Ni, la dispersión metálica y la acidez de los catalizadores. Dichas propiedades influían directamente en la actividad catalítica en el proceso de hidrogenólisis.

Aumentar la temperatura de calcinación del soporte CeO₂ producía partículas de Ni más grandes y menor dispersión metálica, disminuyendo sus valores de superficie específica y la acidez total. Esto implicaba un descenso en la χ_{gli} y selectividad a 1,2-PDO y a etilenglicol.

Por otro lado, aumentar la temperatura de calcinación de los precursores catalíticos implicaba un descenso en la acidez y en la superficie específica, sin embargo, mostraba un mínimo para el tamaño de partícula de Ni del catalizador calcinado a 700 °C. Se pudo observar que si bien la acidez era el factor que determinaba la ruta catalítica, los valores de χ_{gli} se veían más influenciados por el tamaño de cristalita de la fase activa y la dispersión metálica. Es decir, catalizadores más ácidos han favorecido las reacciones de deshidratación y craqueo ácido de la glicerina, aumentando así la selectividad a 1,2-PDO y etilenglicol.

La variación del contenido de Ni mostró tendencias diversas. Se observó un mínimo en valores de acidez y de dispersión metálica para el contenido de Ni del 15 % en peso, siendo éste el catalizador menos activo y selectivo a los productos de interés. Los resultados de actividad global están en línea tanto con los resultados de dispersión metálica como con los de acidez, siendo el catalizador más ácido y con mayor dispersión metálica el más activo. Los resultados de selectividad a 1,2-PDO y etilenglicol, esta vez, se ven influenciados fundamentalmente por la función metálica del catalizador. A mayor contenido de Ni, mayor formación de H₂ en la fase gaseosa, favoreciendo la reacción de hidrogenación del acetol para dar 1,2-PDO. El etilenglicol puede producirse vía craqueo ácido o por ruptura de enlace C-C. Al modificar el contenido en Ni de los catalizadores, se ha observado que la selectividad a etilenglicol aumenta con el contenido de metal y no con la acidez del catalizador. Esto indicaría que este compuesto se produce mayoritariamente por la reacción de ruptura C-C y no por la de craqueo ácido.

Los análisis de caracterización de los catalizadores tras los experimentos han mostrado en todos los casos la formación de carbonatos de cerio en la superficie de los catalizadores que han alterado la estructura del soporte. Sin embargo, la aparición de estas nuevas especies no ha afectado significativamente a la actividad del catalizador. Así mismo, también se ha corroborado que no se produce de manera significativa pérdida de la fase activa por lixiviación del metal al medio acuoso.

El estudio de la evolución temporal mostró que para los tiempos de reacción empleados en este trabajo existían ligeros cambios de actividad poco significativos, tratándose de un tiempo de reacción demasiado corto como para obtener conclusiones relevantes sobre la estabilidad temporal del catalizador.

Considerando los resultados obtenidos en el *Capítulo 4*, se realizó un estudio para maximizar la producción de estos compuestos líquidos y mejorar los valores de conversión de glicerina modificando variables operacionales, empleando de nuevo una instalación que opera en continuo y con producción *in-situ* de hidrógeno. Así, el *Capítulo 5* estudia diferentes sistemas catalíticos Ni/CeO₂, así como un sistema basado en un catalizador coprecipitado de níquel-cobalto sobre alúmina modificada con magnesio (NiCoAlMg). Las variables operacionales que se estudiaron fueron la temperatura (216-236 °C), la presión (33-50 bar) y el volumen de lecho o tiempo de contacto (empleando para ello entre 2-8 g de lecho catalítico) y se pudo determinar que la variación del volumen de lecho tiene un efecto notable en la actividad catalítica, llegando a triplicar la conversión de glicerina y conversión de carbono a líquido para dar 1,2-PDO, acetol y etilenglicol, mayoritariamente.

En primer lugar, aumentar el volumen de lecho y, por tanto, el tiempo de contacto catalizador-alimentación, permitía obtener una actividad catalítica muy superior en comparación a los experimentos realizados a estas mismas condiciones de presión y temperatura, pero empleando volúmenes de lecho menores. Un mayor volumen de lecho mejoraría el contacto líquido-sólido, favoreciendo a la χ_{gli} y modificando la distribución de algunos compuestos, como el 1,2-PDO.

Los aumentos de temperatura y presión implicaron efectos similares. Para el primer caso, se produjo un ligero aumento de la conversión en beneficio de la formación de gas, que mejoró la selectividad a 1,2-PDO por la mayor formación de H₂ para la hidrogenación del

acetol. Para el estudio de la presión, también observó un aumento en la χ_{gli} y en los valores de CC_{liq} , que mejoraban a su vez la selectividad a 1,2-PDO.

Si bien las modificaciones en las condiciones de operación mostraban claros efectos en la actividad catalítica, las propiedades ácidas de los catalizadores seguían siendo un factor determinante en la reacción de deshidratación de glicerina y de craqueo ácido, favoreciendo la obtención de 1,2-PDO y etilenglicol al emplear un catalizador más ácido. Los análisis físico-químicos de los catalizadores usados mostraron modificaciones estructurales por el medio acuoso de trabajo que tampoco afectaron de manera significativa a la actividad catalítica.

En el **Capítulo 6** se estudian diferentes sistemas catalíticos de platino soportado en alúmina modificada con óxidos de tungsteno (Pt/WAl) para el proceso de hidrogenólisis de glicerina con aporte externo de hidrógeno, empleando para ello una instalación que operaba en discontinuo.

El objeto de estudio era la producción selectiva de 1,3-PDO frente a otros compuestos derivados de la glicerina. Se investigó el efecto del pH de impregnación de la sal de platino (4, 6, 8, 10), así como el efecto del pH de impregnación de la sal de W (1,5 ó 8,5) y el contenido de Pt (2,5-10 % en peso) en la actividad catalítica y la selectividad a 1,3-PDO, obteniéndose prometedores resultados. Así mismo, se profundizó en el estudio del rol de la acidez del catalizador en el proceso y su influencia en el mecanismo de reacción seguido realizando experimentos modificando el medio de reacción (prótico y aprótico), además de estudiar otras alimentaciones diferentes (1,2-PDO y 1,2-BDO) y experimentos de valoración con moléculas básicas (piridina y 2,6-di-tertbutil-piridina).

La variación de los pH de impregnación del Pt y del W afectaba directamente al punto de carga cero de los soportes estudiados. Si el pH de impregnación está por encima de dicho valor, la superficie se carga negativamente por la presencia de los iones OH^- , mientras que si la impregnación se realiza a un pH inferior al punto de carga cero, se carga positivamente por los iones H^+ . Dado que la $\gamma-Al_2O_3$ tiene un punto de carga cero cercano a 8,5, la impregnación del W a pH básico (8,5), (soporte WAl) da como resultado un soporte de $\gamma-Al_2O_3$ químicamente neutro, mientras que la impregnación a pH ácido (1,5), soporte W*Al, cargaría positivamente la $\gamma-Al_2O_3$, favoreciendo la adsorción del complejo aniónico de W empleado para la impregnación. Lo mismo ocurría al realizar las impregnaciones de Pt. Dado que los puntos de carga cero de los soportes eran 7 (WAl) y 8,5 (W*Al), la impregnación del complejo catiónico de Pt a pH 10 fue la que mejor adsorción de Pt permitía. Este fenómeno se pudo observar en los resultados de actividad catalítica, permitiendo obtener mejores χ_{gli} y $Y_{1,3-PDO}$.

Los análisis de XPS permitieron identificar únicamente PtO en las muestras frescas calcinadas. Sin embargo, el TPR- H_2 mostró la presencia de otras especies reducibles, además del PtO, lo que indicaría que la presencia de WO_x en el catalizador favorece notablemente la reducción del Pt dada la capacidad de los politungstatos de deslocalizar la carga electrónica, generando estados de oxidación transitorios adicionales de $PtO^{\delta+}$. El efecto de “hydrogen spillover” tiene lugar gracias a la interacción entre óxidos de Pt y W, favoreciendo notablemente la reducción de las especies de WO_x , que presentan una reducción secuencial $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$.

El aumento del contenido en Pt conllevó el aumento de los valores de χ_{gli} y $Y_{1,3-PDO}$. Esto sería consecuencia de la presencia de un mayor número de centros metálicos activos y disponibles en la superficie del catalizador para la disociación homolítica del hidrógeno. Al

haber una mayor concentración de centros metálicos, dichas átomos de hidrógeno se encontrarán más cercanos a la molécula de glicerina que esté anclada en la red de WO_x . Se corroboró la selectividad de estos catalizadores a la deshidratación del grupo hidroxilo secundario de la glicerina empleando diferentes dioles como alimentación (1,2-PDO y 1,2-BDO).

Los análisis de acidez permitieron determinar que la adición de W aporta una cierta acidez Brønsted que es poco significativa salvo para contenidos del 20 % en peso de W. Los ensayos de valoración con moléculas básicas concluyeron que la acidez Brønsted del catalizador no parece ser relevante en el mecanismo de reacción.

Trabajos previos propusieron que el mecanismo podría tener lugar a través de un intermedio aniónico, formado por el ataque del hidruro a la segunda posición del alcóxido, para romper el enlace C-O (mecanismo hidruro \rightarrow protón), lo que estaría en línea con los resultados obtenidos en este trabajo. En primer lugar, porque para un mismo soporte, hay una relación directa entre la cantidad de centros activos de Pt (donde son formados los hidruros) y conversión y rendimiento a 1,3-PDO. En ausencia de acidez Brønsted, la reacción se comporta de manera similar, por lo que se confirmaría que la protonación no es la etapa limitante. Además, los mayores valores de conversión y rendimiento a 1,3-PDO cuando la reacción tiene lugar en agua frente a cuando se emplea 1,4-dioxano, confirmaría que la liberación del alcóxido reducido tendría lugar por una etapa de hidrólisis.

Se ha comprobado que el centro activo para la producción de 1,3-PDO se encuentra entre la red de politungstatos y la alúmina, formando sitios $\text{W}^{\delta+}$ -O-Al. Se observó que existe una densidad de W crítica con la que se consiguen maximizar la formación selectiva de 1,3-PDO (empleando el catalizador 5Pt15W*) en la que se alcanzaría un compromiso entre una cobertura adecuada de la red de politungstatos y un número elevado de sitios $\text{W}^{\delta+}$ -O-Al entre la red de politungstatos y la alúmina. De esta manera, las especies parcialmente reducidas de politungstatos ($\text{W}^{\delta+}\text{O}_{2.9}$) actuarían como centros Lewis, donde se anclaría el alcóxido primario. La presencia cercana de un átomo de Al podría modular la fuerza con la que el alcóxido se ancla a la red de politungstatos. El mecanismo de reacción propuesto, se muestra en la *Figura 8.1.b)*, comparándose con el mecanismo propuesto previamente por diversos autores y que contradice el orden de ataque de las especies de protón e hidruro al alcóxido secundario.

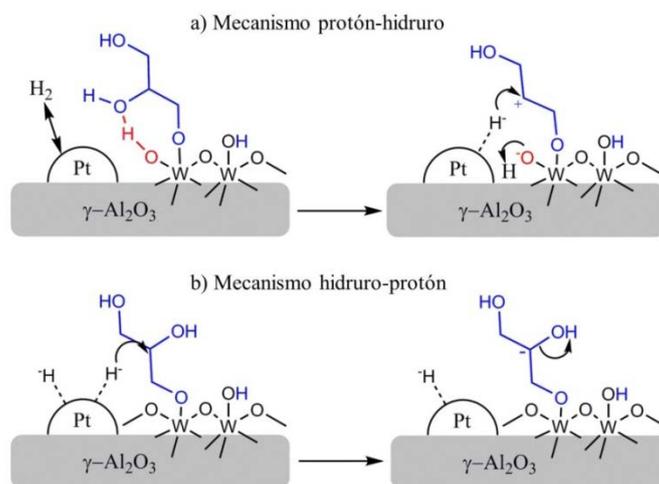


Figura 8.1. Mecanismos de reacción directa mediante: a) Protón- hidruro, b) Hidruro - protón

Finalmente, en el *Capítulo 7* se estudiaron diferentes sistemas catalíticos basados en zeolitas modificadas con níquel en el proceso de hidrogenólisis de glicerina sin aporte externo de hidrógeno y con aporte externo. Se probaron tres zeolitas comerciales diferentes intercambiadas iónicamente con níquel (FAU, MFI y LTA) en una instalación discontinua. Además de la influencia de la atmósfera de reacción (nitrógeno o hidrógeno), se estudió la influencia del estado de oxidación de la fase metálica y la influencia de la temperatura de reacción al operar en atmósfera de H_2 . La atmósfera de reacción y el estado de oxidación de la fase activa resultaron ser clave para la actividad catalítica y la distribución de productos siendo 1,2-PDO, acetol, etanol, acetona, acroleína o ácido acético los compuestos mayoritarios.

Cuando se lleva a cabo la hidrogenólisis sin aporte externo de H_2 , (atmósfera de N_2), la actividad de los catalizadores sin reducir es muy baja, produciendo únicamente compuestos derivados de la deshidratación de glicerina, como acetol y acetona. Al reducir los catalizadores, la actividad se ve aumentada significativamente y se detecta 1,2-PDO, además de acetol y acetona.

La adición externa de H_2 favorece notablemente la actividad de los catalizadores. La distribución de dichos productos varía de manera significativa, implicando la presencia de nuevos compuestos que no fueron detectados en atmósfera de N_2 . Entre ellos, destacan fundamentalmente la acroleína y el ácido propanoico, compuesto derivado de ésta primera. Los catalizadores oxidados nuevamente siguen rutas de deshidratación de glicerina, destacando las rutas de obtención de acroleína-ácido propanoico y acetol-acetona, que compiten entre ellas. Así mismo, los catalizadores reducidos permiten la obtención de 1,2-PDO de manera notable, además de etanol.

Cabe mencionar, que al trabajar en atmósfera de hidrógeno se ha observado que se fomenta notablemente la ruta de deshidratación de glicerina a 3-HPA, reacción que ocurre típicamente en centros Brønsted. El hecho de que esa ruta de reacción no se haya observado trabajando en atmósfera de N_2 , pese a que los catalizadores estudiados presentan una pequeña concentración de este tipo de centros ácidos, ha llevado a plantear la hipótesis de que el H_2 permita generar centros Brønsted transitorios por el efecto “*hydrogen spillover*” y que permitiría la formación de un centro prótico por asistencia de los centros Lewis, en presencia de H_2 .

Estos resultados indicarían la relevancia de la función metálica para poder llevar a cabo la reacción de hidrogenación. En caso contrario, únicamente son posibles rutas de deshidratación de glicerina en centros ácidos Lewis (acetol-acetona) y en centros Brønsted (3-HPA-acroleína-ácido propanoico).

El efecto de la temperatura de reacción (200-250 °C) cuando se trabaja en atmósfera reductora determinó que era un parámetro operacional que afecta notablemente a la distribución de productos, determinando cuáles eran las temperaturas más idóneas para obtener los productos líquidos de interés.

La estabilidad de las zeolitas en medio acuoso ha sido objeto de estudio de diferentes trabajos. Especialmente la zeolita tipo X muestra una clara inestabilidad en este medio, incluso durante la síntesis del catalizador por intercambio iónico, por lo que se podría considerar como poco adecuada para este tipo de procesos.

8.2. Conclusiones generales

El proceso de hidrogenólisis de glicerina permite obtener una amplia variedad de productos químicos de valor añadido. La modificación del sistema catalítico y de la atmósfera de reacción son factores claves para variar la distribución de productos líquidos obtenidos.

Las conclusiones generales de esta Tesis se van a agrupar en función del sistema catalítico estudiado.

8.2.1. Sistemas catalíticos Ni/CeO₂ y NiCoAlMg

- La hidrogenólisis sin aporte externo de H₂ empleando catalizadores Ni/CeO₂ y NiCoAlMg han permitido obtener como productos mayoritarios 1,2-PDO, acetol, etilenglicol y etanol.

- La variación de los parámetros de síntesis de los catalizadores Ni/CeO₂ (temperatura de calcinación del soporte, temperatura de calcinación del precursor catalítico y contenido de Ni) ha afectado a las propiedades físico-químicas de los catalizadores, especialmente a la acidez, a la superficie específica, al tamaño de partícula del Ni y a la dispersión metálica. Estos cambios, a su vez, se ven reflejados en sus respectivos comportamientos catalíticos.

- El aumento de la temperatura de calcinación del soporte de CeO₂ (500-700 °C), conlleva un aumento en el diámetro de cristalita del Ni tanto para los catalizadores calcinados (desde 27,8 a 30,6 nm), como para los reducidos (desde 21,0 a 23,4 nm). La acidez de los catalizadores, por otro lado, se ha visto reducida significativamente, disminuyendo su valor desde 151 a 78 μmol NH₃/g. La conversión de glicerina disminuye discretamente desde 29 a 26 %, mientras que la selectividad a 1,2-PDO muestra una disminución notable desde 33 a 23 %. La selectividad a etilenglicol disminuye discretamente desde 6 a 4 %.

- El aumento de la temperatura de calcinación del precursor catalítico del Ni/CeO₂ (600-800 °C) supone un descenso notable en la acidez total desde 196 a 58 μmol NH₃/g. El tamaño de cristalita de Ni muestra un mínimo para el catalizador calcinado a la temperatura intermedia (700 °C), mostrando un diámetro de cristalita de 21,0 nm cuando el catalizador se encuentra reducido. Para este caso, se obtiene un máximo de conversión de glicerina (29 %) y de conversión de carbono a líquido (21 %), con respecto a los catalizadores calcinados a 600 y 800 °C. Los valores de selectividad a 1,2-PDO, en cambio, disminuyen con el aumento de la temperatura de calcinación desde 40 a 31 %. La selectividad a etilenglicol presenta una tendencia similar aunque con diferencias menos significativas, disminuyendo su valor desde 8 hasta 6 %. Se ha comprobado que el tamaño de cristalita marca la actividad global de estos catalizadores, mientras que la acidez es determinante en la ruta de reacción.

- El aumento del contenido de Ni del catalizador (10-20 % en peso) muestra un mínimo de actividad para el contenido del 15 % en peso, con valores de conversión de glicerina de 15 % y de conversión de carbono a líquido de 11 %. Dicho catalizador ha mostrado un menor contenido en centros ácidos (107 μmol NH₃/g) que los catalizadores del 10 y 20 % en peso (151 y 144 μmol NH₃/g, respectivamente). Las selectividades a 1,2-PDO y etilenglicol aumentan con el contenido metálico desde 33 a 41 % y 6 a 8 %, respectivamente. Esto indicaría que la función metálica presentaría una influencia clara

en la ruta de reacción, favoreciendo la hidrogenación del acetol a 1,2-PDO y la reacción de ruptura del enlace C-C.

- Los catalizadores Ni/CeO₂ y NiCoAlMg no son estructuralmente estables en el medio acuoso. Sin embargo, esto no afecta a su comportamiento catalítico para la duración de los experimentos llevados a cabo en este trabajo.

- La modificación de las variables operacionales del sistema experimental (volumen de lecho, temperatura y presión) ha mostrado una notable repercusión en la actividad catalítica, permitiendo triplicar los valores de conversión de glicerina y conversión de carbono a líquido, con respecto a las condiciones base de estudio (condiciones 1). No obstante, las propiedades ácidas de los catalizadores siguen siendo el factor determinante para establecer la ruta de reacción.

- El aumento de la masa de lecho catalítico desde 2 a 8 g implica un cambio notable en los valores de conversión, que varían entre 29 – 76 %, así como los valores de conversión de carbono a líquido (entre 20 – 68 %), debido al mayor tiempo promedio de contacto entre la alimentación y el lecho catalítico. Un lecho de 3,5 g alcanza el valor máximo de estas variables, llegando a alcanzar valores de rendimiento a 1,2-PDO y etilenglicol de 250 y 135 mg_{producto}/g_{glicerina}. Sin embargo, a partir de dicha masa de lecho aparecerían efectos negativos, posiblemente asociados a perfiles de temperatura, que harían disminuir la actividad catalítica.

- El incremento de la temperatura de operación (216-236 °C) permite aumentar la conversión de glicerina desde 65 hasta 66 %, aunque de manera poco significativa. Este aumento se produce en beneficio de la formación de productos gaseosos, aumentando la conversión de carbono a gas desde 2 hasta 5 % y, por ende, disminuyendo la conversión de carbono a líquido desde 58 hasta 55 %. Esto supondría una mayor formación de H₂ que favorecería la producción de 1,2-PDO, aumentando su rendimiento desde 142 hasta 193 mg_{1,2-PDO}/g_{glicerina}. El aumento de la presión de operación (45-50 bar) presenta un efecto similar al de la temperatura, implicando un aumento poco significativo de la conversión de glicerina, aunque favoreciendo en este caso la conversión de carbono a líquido, que aumentaría muy ligeramente desde 58 hasta 59 %. La producción de 1,2-PDO también se vería aumentada, desde 142 hasta 181 mg_{1,2-PDO}/g_{glicerina}.

- Las dos configuraciones experimentales óptimas planteadas permitieron corroborar que una mayor presión y menor temperatura de trabajo permitían mejorar la obtención de 1,2-PDO frente a etilenglicol. No obstante, fueron las condiciones 3, empleando el catalizador NiCoAlMg (33 bar, 227 °C, W_{cat}/ṁ_{gli} = 19,7 g_{cat}·min/g_{gli} y 5 % peso de glicerina y 3,5 g de lecho catalítico) las que favorecieron en mayor medida la formación de 1,2-PDO y etilenglicol, con rendimientos que alcanzaron valores de 250,10 y 135,44 mg_{producto}/g_{glicerina}, respectivamente.

8.2.2. Sistemas catalíticos Pt/WO_x-Al₂O₃

- El sistema catalítico Pt/WO_x-Al₂O₃ en la hidrogenólisis de glicerina ha permitido obtener 1,3-PDO de manera selectiva frente a 1,2-PDO, alcanzando un máximo de actividad para el catalizador 5Pt15W*, con conversiones de glicerina de 64 % y un rendimiento a 1,3-PDO de 33 %, presentando a su vez un ratio de rendimientos entre 1,3-PDO y 1,2-PDO de 6.

- La variación de los pH de impregnación del Pt y del W afecta al punto de carga cero tanto de la γ-Al₂O₃ como del soporte de alúmina modificado con los politungstos.

La impregnación del W a un pH ácido (1,5) favoreció la adsorción del complejo aniónico de W, mientras que la impregnación del Pt se vio favorecida a pH básicos (10), permitiendo una mejor incorporación de las especies de Pt presentes en el precursor catalítico.

- Los resultados de TPR-H₂ indicaron que la presencia de WO_x disminuye notablemente la temperatura de reducción del óxido de Pt y crea estados transitorios de óxido de Pt (PtO^{δ+}), debido a la facilidad de los politungstatos para deslocalizar la carga electrónica. Además, se produce el fenómeno denominado como “*hydrogen spillover*” entre los óxidos de Pt y W en interacción. La adición de W además aporta una cierta acidez Brønsted, que es poco significativa salvo para contenidos del 20 % peso de este metal. Se comprobó que existe una densidad de W óptima que permite maximizar la actividad del catalizador, alcanzando un compromiso entre una cobertura adecuada entre la red de politungstatos y la alúmina, así como un elevado número de sitios W^{δ+}-O-Al, que son realmente los sitios activos para la producción selectiva de 1,3-PDO.

- Un aumento en el contenido de Pt mejora los valores de conversión de glicerina, que incrementaría su valor desde 39 hasta 79 % para contenidos en este metal desde 2,5 a 10 % en peso, soportado en el soporte 15W*. Del mismo modo, el rendimiento a 1,3-PDO se vería aumentado desde 19 hasta 39 %, mejorando el ratio 1,3-PDO/1,2-PDO desde 4 hasta 8.

- Los ensayos de valoración con moléculas básicas concluyeron que la acidez Brønsted del catalizador no es relevante en el mecanismo de reacción para la obtención de 1,3-PDO. Aunque generalmente es aceptado que la formación de este compuesto a partir de glicerina tiene lugar a través de un mecanismo de hidrogenólisis directa por un mecanismo protón → hidruro, en este trabajo se ha demostrado que dicho mecanismo ocurre vía un mecanismo hidruro → protón mediante un intermedio aniónico y posterior liberación del alcóxido reducido por hidrólisis. Así, se ha comprobado que la etapa limitante del mecanismo directo no sería la protonación del alcóxido secundario, dado que es una etapa fomentada por los centros Brønsted., sino el ataque del hidruro al alcóxido secundario. Además, se ha observado que cuando la reacción tiene lugar en agua, los valores de rendimiento a 1,3-PDO son superiores a cuando tiene lugar en 1,4-dioxano, confirmando la liberación del alcóxido reducido por una etapa de hidrólisis.

8.2.3. Sistemas catalíticos Ni/zeolita

- El estado de oxidación de los catalizadores y la atmósfera de reacción han mostrado una clara influencia en la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre las tres zeolitas estudiadas (X, LTA y ZSM-5).

- En el proceso de hidrogenólisis sin aporte externo de H₂, (atmósfera de N₂), la conversión de los catalizadores sin reducir es muy baja, variando entre 2 y 6 % y produciendo únicamente compuestos derivados de la deshidratación de glicerina, como acetona y acetol. Al reducir los catalizadores, la actividad se ve aumentada significativamente, aumentando la conversión de glicerina y conversión de carbono a líquido hasta 20 y 14 %, para el catalizador más activo (Ni/X). Los catalizadores Ni/LTA y Ni/ZSM-5, si bien presentan valores de conversión del mismo orden (14 y 12 %, respectivamente), muestran valores de conversión de carbono a líquido muy inferiores (en torno a 5 %). Además, cuando se emplean los catalizadores reducidos se modifica la distribución de productos líquidos, obteniendo 1,2-PDO con valores de selectividad que varían entre 7 y 9 % para los catalizadores Ni/X y Ni/LTA. El catalizador Ni/ZSM-5 presenta un valor de selectividad a este producto poco significativa (1 %).

- La adición externa de H₂ permite alcanzar valores de conversión que varían entre 26 y 34 % y entre 41 y 51 % para los catalizadores sin reducir y reducidos, respectivamente. Se obtuvieron nuevos productos líquidos que no fueron detectados en atmósfera de N₂, como la acroleína o el ácido propanoico, que se obtiene a partir de la primera. El ácido propanoico alcanzó elevados valores de selectividad para los catalizadores sin reducir (entre 40 y 75 %) y únicamente el catalizador Ni/ZSM-5 presentó un valor de selectividad significativo a este compuesto (52 %). De esta manera, se corrobora que los catalizadores oxidados siguen rutas de deshidratación de glicerina, como la obtención de de acroleína-ácido propanoico y acetol-acetona, que compiten entre ellas. Además, los catalizadores reducidos permiten la obtención de 1,2-PDO de manera notable (valores de selectividad entre 14 y 58 %), además de etanol (valores de selectividad entre 24 y 28 %).

- Se comprueba la relevancia de la función metálica para poder llevar a cabo la reacción de hidrogenación. En caso contrario, únicamente son posibles rutas de deshidratación de glicerina en centros ácidos Lewis (acetol-acetona) y en centros Brønsted (3-HPA-acroleína-ácido propanoico). El hecho de que no se observara la formación de compuestos derivados de la ruta de deshidratación en centros Brønsted, presentes en la estructura de los catalizadores, indicaría la posible formación de centros Brønsted transitorios por el efecto de “*hydrogen spillover*”.

- El aumento de la temperatura de reacción desde 200 a 250 °C supone un aumento en los valores de conversión de glicerina y conversión de carbono a líquido para todos los catalizadores, tanto en su forma oxidada como en su forma reducida. Los valores de conversión de glicerina variaron entre 22-65 %, 25-67 % y 22-54 % para los catalizadores soportados en las zeolitas X, LTA y ZSM-5, respectivamente. Del mismo modo, los valores de conversión de carbono a líquido variaron entre 18-62 %, 21-67 % y 21-51 % para dichos catalizadores. El aumento de la temperatura de reacción también influyó a la distribución de productos líquidos y se propusieron las temperaturas más idóneas para la obtención de determinados productos líquidos. A 200 °C se obtuvieron mayoritariamente productos de deshidratación de glicerina (acetona y ácido propanoico) al emplear los catalizadores NiO/X, NiO/LTA y Ni/ZSM-5. Por otro lado, a 227 °C la selectividad a 1,2-PDO se maximiza con los catalizadores Ni/X y Ni/LTA. Finalmente, a 250 °C se maximizaba la selectividad a acetol para el catalizador NiO/ZSM-5.

- La zeolita tipo X muestra especialmente una clara inestabilidad en este medio, incluso durante la síntesis del catalizador por intercambio iónico, por lo que se podría considerar como poco adecuada para este tipo de procesos acuosos a presión. Las zeolitas LTA y ZSM-5 mostraron mejor estabilidad en el medio de reacción.

8.3. Trabajo futuro

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se proponen las siguientes líneas de investigación futuras.

Los catalizadores Ni/CeO₂ y NiCoAlMg produjeron 1,2-PDO y etilenglicol, tal y como se ha mostrado en los *Capítulos 4 y 5*. Se observó que la actividad catalítica estaba muy influenciada por las condiciones de operación, especialmente por el volumen de lecho catalítico. Para mejorar la actividad y selectividad a los productos líquidos de interés, se indican a continuación una serie de propuestas:

- Síntesis de un catalizador basado en los catalizadores Ni/CeO₂, por adición de un segundo metal como modificar de la fase activa, que promoviera la producción de H₂ y también la reacción de hidrogenación (por ejemplo, Ni-Cu or Ni-Co).
- Estudio más detallado de la influencia del tiempo de contacto entre el catalizador y la alimentación. Podría llevarse a cabo en un reactor tipo *batch* para poder establecer un valor óptimo de esta variable.

En el *Capítulo 6*, se observa que la sobrehidrogenólisis de los PDOs ocurría de manera simultánea a la hidrogenólisis de la glicerina, lo que hacía disminuir los rendimientos a PDOs. En este contexto, el desarrollo de un nuevo sistema catalítico que permitiera evitar este fenómeno sería de gran interés, especialmente para el caso del 1,3-PDO dado que es el producto de reacción más valioso de los obtenidos. De esta manera, se propone el siguiente trabajo futuro:

- Realizar un estudio paramétrico con catalizadores Pt/WO_x-Al₂O₃ con el objeto de determinar si existe alguna variable operacional que pueda ser optimizada para maximizar la producción a 1,3-PDO y minimizar la de 1-PO.
- Síntesis de un catalizador menos ácido que permitiera evitara la deshidratación de 1,3-PDO a 1-PO, pero sin perder rendimiento a 1,3-PDO.
- Síntesis de un nuevo catalizador metálico soportado en WO_x-Al₂O₃, empleando como fase activa un metal que resultara económicamente más viable, con elevada función hidrogenante, por ejemplo, Cu. Estudiar su idoneidad para el proceso de hidrogenólisis de glicerina para la obtención selectiva de 1,3-PDO.

Los resultados obtenidos en el *Capítulo 7* se han propuesto como un estudio para determinar la idoneidad de los catalizadores soportados sobre zeolita en la hidrogenólisis de glicerina. Por tanto, es necesario ampliar la investigación concerniente a estos sistemas catalíticos para la obtención de productos líquidos de valor añadido a partir de glicerina. A continuación, se detalla una línea de trabajo propuesto, centrada en la hidrogenólisis con aporte externo de H₂:

- Estudio detallado de las rutas catalíticas empleando para ello compuestos modelo que permitieran determinar las condiciones operacionales más adecuadas para la producción de los compuestos de interés.
- Dado que el ácido propanoico es uno de los compuestos mayoritarios obtenidos y que se produce a partir de acroleína en medio acuoso, se propone variar la concentración de glicerina y/o emplear un disolvente orgánico miscible con la glicerina

(por ejemplo, 1,4-dioxano) como medio de reacción, con el objeto de evitar la degradación de la acroleína en este compuesto, dado que se trata de un producto líquido más valioso que el ácido propanoico.

- Síntesis de catalizadores empleando diferentes metodologías de preparación (impregnación húmeda, o impregnación a humedad incipiente, por ejemplo) para estudiar la influencia de las diferentes partículas NiO/Ni en la actividad catalítica. Otros métodos de preparación además permitirían la incorporación de una mayor cantidad de metal en el catalizador, el cual se ha visto que tiene un papel importante en las reacciones de hidrogenación.

- Sustitución de la fase activa del catalizador por un metal que tenga mejor función hidrogenante que el Ni, con el objeto de no fomentar la reacción de ruptura del enlace C-C, (por ejemplo, Cu).

CHAPTER 9

PhD Thesis summary and conclusions

INDEX

9.1. Introduction and objectives	343
9.1.1. Objectives	345
9.2. Summary of experimental work	346
9.2.1. Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO ₂ catalysts	347
9.2.2. Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO ₂ and NiCoAlMg catalysts	349
9.2.3. Catalytic systems Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ for the selective production of 1,3-propanediol..	351
9.2.4. Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts.	354
9.3. Conclusions	357
9.3.1. Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO ₂ catalysts	357
9.3.2. Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO ₂ and NiCoAlMg catalysts	358
9.3.3. Catalytic systems Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ for the selective production of 1,3-propanediol..	359
9.3.4. Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts.	361
9.4. Future work	363
9.5. Literature references	365

9.1. Introduction and objectives

The present PhD Thesis has been developed in the Thermochemical Processes Group (GPT), which belongs to the Aragón Institute for Engineering Research (I3A) of the University of Zaragoza, as part of the national research project ‘Lignin-based compounds as additives for biofuels’ (project reference ENE2013-41523-R) funded by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) of the Spanish Government, as well as the national research project ‘Advances towards glycerol pressure aqueous processing commercialization (PAP)’ (project reference CTQ2017-86893-R), funded by the Spanish State Research Agency (AEI/FEDER, UE). This work was fulfilled thank to the predoctoral contract granted by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO), (grant reference BES-2014-069165).

Part of the experimental work was carried out in the Chemical and Environmental Engineering Department at the University of Zaragoza. In addition, the PhD candidate has been granted with three different predoctoral grants for short research stays, funded by the program ‘Grants for predoctoral mobility for short stays in R&D centers’ of MINECO, in the funding calls from the years 2015, 2016 and 2017. Two of these research stays were developed in the department Lehrstuhl für Technische Chemie II at the Technische Universität München (Germany) in the years 2016 and 2017 (grant references: EEBB-I-16-11618 y EEBB-I-17-12582). The third research stay was fulfilled in the research group SUPREN, which belongs to the Chemical Engineering and Environment department at the University of the Basque Country (UPV/EHU) (Spain), in the year 2018 (grant reference: EEBB-I-18-13017).

The GPT has several lines of research, being remarkable the biomass and organic waste valorization by thermochemical processes, such as pyrolysis and gasification [1-6], biodiesel and biodiesel additives [7-9], removal of combustion derived pollutants (NO_x or soot) [10-14] or hydrogen and value-added liquids production from biomass [15-18].

In the context of biodiesel and value-added liquid production, several works based on glycerol valorization (a by-product from biodiesel production) were carried out. The objectives of these works are, on the one hand, hydrogen production from steam reforming of glycerol [19-21] and, on the other hand, aqueous phase reforming of glycerol, which allows obtaining both hydrogen and/or value-added liquid products [18, 22-24]. Considering this scenario, the work fulfilled in this PhD Thesis is focused on value-added liquids production from glycerol by a high pressure aqueous process, such as the hydrogenolysis process.

The hydrogenolysis process has been widely studied as a source of liquid products from different feedstocks, due to the great variety of products which provides [25-28]. The hydrogenolysis is a reduction reaction, consisting on the cleavage of a chemical bonding in an organic substrate by hydrogen addition, involving mainly C-O bonding.

Generally, this process is catalyzed by a heterogeneous catalyst and an external hydrogen supply at high pressure is used [29-31], however there are several works where the hydrogen produced in-situ through the aqueous phase reforming reaction of the glycerol is employed to hydrogenate the intermediate compounds involved in the reaction mechanism [32-34]. In contrast, there are other works where hydrogen donor molecules are added to the reaction system as a hydrogenation function [35-37].

The selection of the catalytic system has a key role to achieve a high glycerol conversion and modify the selectivity towards the liquid products of interest. Then, it is important to choose a catalyst which presents both acidic and metallic functions. Generally, the acidic function sets the dehydration reaction and the metallic function, the hydrogenation reaction. Depending on the catalyst, a wide variety of liquid products can be obtained, such as 1,2-propanediol (1,2-PDO), 1,3-propanediol (1,3-PDO), ethylene glycol, acetol, acrolein, ethanol (EtOH), propanal, acetone or propionic acid, among others, corroborating the versatility of this substrate to produce value-added liquids.

In the present Thesis, several heterogeneous catalysts were prepared using different synthesis methodologies, which allowed obtaining diverse liquid value-added products. More specifically, Ni catalysts and Pt catalysts supported on several materials have been tested in the glycerol hydrogenolysis with and without external hydrogen supply. In order to achieve a better understanding of the reaction mechanisms which take place, a deep study of the physical-chemical properties of the catalysts and their influence on the catalytic activity has been performed. This work has been structured in several chapters to show the fulfilled work. In addition, a literature list can be found at the end of each chapter.

Chapter 2 shows a literature review, which includes several studies about glycerol hydrogenolysis, as well as the reaction mechanisms involved in the production of value-added liquid products.

Chapter 3 includes the experimental methodology carried out for the different synthesis procedures and catalysts characterization and the variables and the calculations used for the activity study, as well as the experimental setups employed for the glycerol hydrogenolysis are also described.

Chapter 4 develops the work concerning the Ni/CeO₂ catalysts. Here the catalysts characterization and the catalytic activity are detailed, studying the influence of the synthesis conditions on the characterization and activity results. An additional characterization has been performed to the spent catalysts after the experiments, in order to determine their stability in the reaction medium.

Chapter 5 is focused on maximizing the production of liquid products. For this aim, three Ni/CeO₂ catalysts were selected according their catalytic activity and their physical-chemical properties and the results have been compared with the activity of the NiCoAlMg catalyst. The influence of the operating parameters on the glycerol conversion and the selectivity towards liquids products has been also studied.

The research developed during the short research stay performed at the University of the Basque Country is included in *Chapter 6*. The influence of the impregnation pH of the Pt and W precursors on the catalytic activity and selectivity toward products has been studied. Moreover, additional titration experiments were done for a better understanding of the reaction mechanism.

The results obtained in the two short research stays carried out in Technische Universität München are detailed in *Chapter 7*. Different Ni/zeolite catalysts allowed studying the catalytic behavior in the glycerol hydrogenolysis with and without H₂ supply. Reaction temperature and Ni oxidation states were studied too.

9.1.1. Objectives

The main objective of this work is the study of the different heterogeneous catalysts for their application in the hydrogenolysis process of glycerol and the production of different value-added liquids. For this purpose, the synthesis and physical-chemical characterization of the different catalysts have been performed, so as the activity study and the influence of their properties in the reaction mechanisms.

In order to achieve this main goal, several partial objectives have been established:

- Synthesis and characterization of Ni supported on CeO₂ catalysts (Ni/CeO₂). Variation of the synthesis conditions: Ni content, support calcination temperature and calcination temperature of the catalytic precursor. The most suitable catalysts for the glycerol hydrogenolysis were selected. These catalysts have been studied using a fixed-bed reactor operating in continuous regime without external hydrogen supply.
- Synthesis and characterization of a bimetallic coprecipitated Ni-Co supported on modified alumina (NiCoAlMg). Study the catalytic activity using a fixed-bed reactor, which operates without external hydrogen supply in a continuous regime.
- Study of the operating parameters influence (temperature, pressure, catalytic bed volume) with the catalytic systems Ni/CeO₂ and NiCoAlMg, in order to maximize the value-added liquids production from glycerol hydrogenolysis without hydrogen supply.
- Synthesis and characterization of Pt catalysts supported on modified alumina with tungsten oxide (Pt/WAl). Influence of the impregnation pH of Pt and W precursors, so as the Pt content in the catalytic activity and selectivity towards liquid products of interest, using batch reactors. Influence of the reaction medium on the selectivity towards liquid products, as well as the role of the Brønsted acid sites in the reaction mechanism.
- Synthesis and characterization of Ni exchanged zeolites, using three different zeolites: zeolite X, zeolite LTA and zeolite ZSM-5. The glycerol hydrogenolysis was performed in a batch reactor, with and without external hydrogen supply. The reaction temperature under hydrogen atmosphere and the oxidation state of the active phase were studied.
- Start-up the experimental setups and the analytical methods employed. Gas products were quantified with a micro-GC equipped with TCD detectors. Liquid products were analyzed by total organic carbon (TOC) and gas chromatography with FID and MS detectors.
- Start-up some of the characterization techniques personally fulfilled during the short research stays, such as XRD, ICP-OES, H₂-TPR, NH₃-TPD, IR of adsorbed pyridine, CO-chemisorption and N₂ physisorption.

9.2. Summary of experimental work

The present work has been fulfilled in the context glycerol valorization through high pressure aqueous phase catalytic processes, in order to produce value-added liquid products. More specifically, the glycerol hydrogenolysis process has been studied, with external hydrogen supply and without it, where all the produced hydrogen was derived from the aqueous phase reforming reaction of glycerol, which takes place simultaneously.

The hydrogenolysis process is generally catalyzed by a heterogeneous bifunctional catalyst, which presents both acidic and metallic functions, which are relevant for the dehydration and hydrogenation reactions. The modification of these functions has an effect on the liquid products distribution obtained from the glycerol hydrogenolysis, such as: 1,2-PDO, 1,3-PDO, acetol, ethylene glycol, ethanol, acrolein or propionic acid. Some of them are currently produced from fossil sources, but they can be also produced from glycerol, a biodiesel by-product, improving the circular economy of biodiesel manufacture.

This PhD Thesis has studied several catalysts which showed different physical-chemical properties, relevant for their catalytic activity and the liquid products distribution. *Figure 9.1* shows the general reaction mechanism of glycerol conversion into liquid value-added liquid products studied in this work.

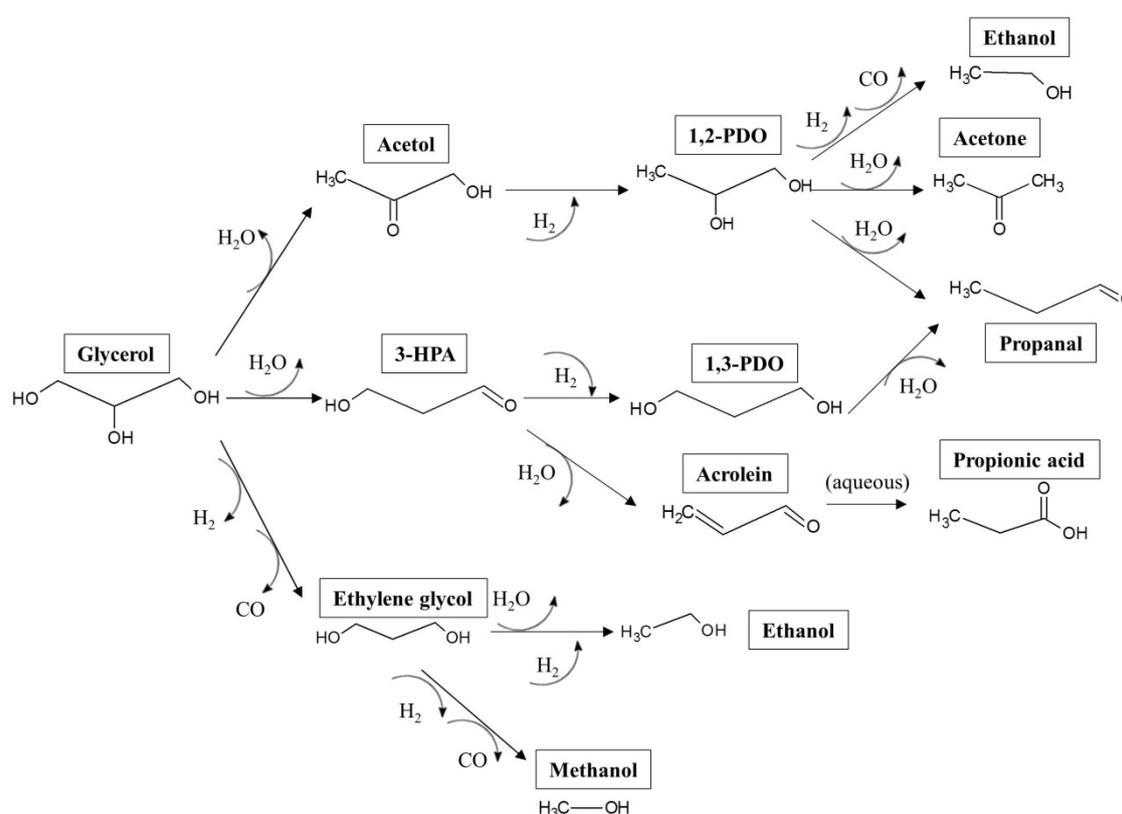


Figure 9.1. General reaction mechanism followed by the catalysts in the aqueous phase hydrogenolysis of glycerol

The research work was divided in four experimental sections, which will be summarized below.

- Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO₂ catalysts.
- Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO₂ and NiCoAlMg catalysts.
- Catalytic systems Pt/WO_x-Al₂O₃ for the selective production of 1,3-propanediol.
- Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts.

9.2.1. Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO₂ catalysts

The performance of CeO₂ has been hardly studied in aqueous phase thermochemical processes. It is widely known the role and influence of the catalysts synthesis in the catalytic activity, so as the composition and nature of the active phase. The catalytic support has a great influence in the catalytic behavior, affecting the metallic dispersion and the catalyst stability. Some of them even have an active role in the catalytic reaction.

CeO₂ has been widely studied due to its high oxygen mobility, which make them able to form new non-stoichiometric oxides [38, 39]. These oxides could be produced from different thermal processes, where the solid is exposed to temperatures higher than 350 °C. The 4f orbital of Ce presents a surplus in electronic valence which promotes the stability of the metallic catalysts, enhancing their redox properties [40]. Thus, CeO₂ support presents a great potential in catalysts formulation, especially in processes where coke formation and its deposition in the catalyst surface implies a stability and activity concern.

In this work, Ni was chosen as catalytic active phase, due to its good performance and results obtained in previous scientific works from the researching group where this PhD Thesis has been developed [16, 18, 41, 42].

Ni/CeO₂ catalysts have been deeply studied in gas phase processes, such as steam reforming, carbon monoxide oxidation processes or methane oxidation processes, among others. Nonetheless, their application in liquid medium and/or aqueous medium is less widely explored. There are several works where different metallic active phases are supported on CeO₂ in different biomass conversion processes [44-46], however, only a few of them have investigated in depth the influence of catalyst synthesis parameters in the process activity aqueous phase reforming [39, 43, 47, 48].

Consequently, in this work three synthesis parameters have been studied, in order to determine their influence on the catalytic activity in the glycerol hydrogenolysis process:

- Calcination temperature of CeO₂ synthesis process (500 or 700 °C), prepared by calcination of its cerium nitrate precursor. Along this chapter, it will be named as ‘support calcination temperature’.
- Calcination temperature of the Ni catalytic precursors (600, 700 or 800 °C), which will be called as ‘catalyst calcination temperature’.
- The Ni amount in the catalysts (10, 15, 20 %), expressed as weight percentage.

The catalysts nomenclature is shown according their synthesis conditions, as follows in *Table 9.1*:

Table 9.1. Ni/CeO₂ catalysts studied in glycerol hydrogenolysis

Catalysts	T _{support calcin.} (°C)	T _{catalyst calcin.} (°C)	Ni cont (wt. %%)	T _{reduction} (°C)
Ni10/ CeO ₂ (500)_600	500	600	10	500
Ni10/ CeO ₂ (500)_700	500	700	10	500
Ni10/ CeO ₂ (500)_800	500	800	10	550
Ni10/ CeO ₂ (700)_700	700	700	10	500
Ni15/ CeO ₂ (500)_700	500	700	15	500
Ni20/ CeO ₂ (500)_700	500	700	20	500

Several authors, such as Remón et al, Gandarias et al or Wawrzetz et al [18, 49, 50], respectively, proposed three different reaction routes. The physical-chemical properties of the catalysts, especially the acidity, conditioned the reaction mechanism to follow. In the case of Ni/CeO₂ catalysts, only products derived from acetol route and ethylene glycol were produced.

The formation of 1,2-propanediol (1,2-PDO) takes place through acetol as reaction intermediate, which is a product from glycerol dehydration. Acetol can be hydrogenated to form 1,2-PDO and, likewise, 1,2-PDO can be further dehydrated to form acetone, product which can be also produced from direct acetol dehydration. Acetone can be hydrogenated to produce 2-propanol (2-PO), ethanol, or light alkanes, such as propane.

Furthermore, the third reaction route shown in *Figure 9.1* can produce ethylene glycol through dehydrogenation/decarbonylation. Ethylene glycol is liable to form: dehydrogenation/decarbonylation to form methanol; hydrogenation/dehydration to form ethanol and light alkanes through dehydration/hydrogenation; dehydration to form acetaldehyde/acetic acid or light alkanes.

The objective of *Chapter 4* is to study how the catalysts synthesis parameters affect not only the global activity, but also the selectivity towards liquid products. In particular, the production of 1,2-PDO, acetol and/or ethylene glycol are of interest, products which currently are produced from non-renewable sources.

For this aim, glycerol hydrogenolysis experiments were carried out in a small laboratory scale continuous reactor (*PID Eng&Tech*), at the following operating conditions: 33 bar of controlled pressure, 227 °C, 3 hours of experiment, 5 wt.% glycerol aqueous solution as feeding, a liquid flow of 1 mL/min and a ratio $W_{\text{catalyst}}/\dot{m}_{\text{glycerol}} = 19.7$ (g_{cat}·min/g_{gly}). The liquid products were collected every each hour of experiment in three different liquid condensers, in order to study the time evolution. The gas stream, formed by the internal standard (N₂) and the gas products, was analyzed and quantified by a micro-GC (*Agilent 490, Micro-GC*), equipped with TCD detectors and connected online to the catalytic setup. The collected liquid products were analyzed afterward by gas chromatography using a FID detector (*GC-FID Agilent Technologies Inc. 7820A*) and/or MS detector (*Agilent Technologies Inc. 7890A*). Total organic carbon (TOC) was also analyzed (*Shimadzu TOC-L*). The quantification of the liquid products was performed by multipoint calibration by GC-FID.

The glycerol conversion (χ_{gly}), the carbon conversion to liquid (CC_{liq}) and to gas (CC_{gas}), so as the selectivity toward liquid products (S_A) were studied in this chapter, hourly and on average, and calculated in base of the following equations

$$\chi_{\text{gly}} (\%) = \frac{N_{\text{glycerol},0} - N_{\text{glycerol}}}{N_{\text{glycerol},0}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9.1)}$$

Where $N_{\text{glycerol},0}$ and N_{glycerol} are the initial and final mols of glycerol, respectively, quantified by GC-FID.

The carbon conversions to gas and liquid are defined as:

$$\text{CC}_{\text{gas}} (\%) = \frac{C_{\text{gas products}}}{C_{\text{glycerol},0}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9.2)}$$

$$\text{CC}_{\text{liquid}} (\%) = \frac{C_{\text{liquid products}}}{C_{\text{glycerol},0}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9.3)}$$

Being $C_{\text{gas products}}$ the total amount of organic carbon (mg C) in the gas stream, quantified by the online micro-GC. $C_{\text{glycerol},0}$ is the organic carbon from the glycerol feeding (mg C), measured by TOC. Moreover, $C_{\text{liquid products}}$ is the amount of organic carbon in the liquid products stream, without considering the unreacted glycerol contribution. This was calculated from combining the GC-FID and TOC analyses. The value of $C_{\text{liquid products}}$ could be also calculated considering only the GC-FID analysis, however, it is more accurate to combine both techniques, in order to include all the possible carbonaceous species in the calculation.

The selectivity towards a certain liquid product 'A' is calculated as:

$$S_A (\%) = \frac{C_{\text{product A}}}{C_{\text{liquid products}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9.3)}$$

In addition, several characterization techniques were employed in order to study the physical-chemical properties of the catalysts (N_2 physisorption, XRD, H_2 -TPR, NH_3 -TPD, H_2 chemisorption, ICP-OES, SEM and TEM).

9.2.2. Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO₂ and NiCoAlMg catalysts

The main objective of *Chapter 5* is maximizing the value-added liquids production using different Ni catalysts. Thus, the catalytic system and the operating parameters have been modified in order to enhance the carbon conversion to liquid and the desired products selectivity values.

As mentioned above, *Chapter 4* studied the production of value-added liquids from glycerol hydrogenolysis without H_2 external supply, using Ni/CeO₂ catalysts. Those operating conditions were 33 bar of controlled pressure, 227 °C, 3 hours of experiment 5 wt.% glycerol aqueous solution as feeding, a liquid flow of 1 mL/min and a ratio $W_{\text{catalyst}}/\dot{m}_{\text{glycerol}} = 19.7$ (g_{cat}·min/g_{gly}). These conditions were called as 'conditions 1' in *Chapter 5*.

The average values of glycerol conversion (χ_{gly}), the carbon conversion to liquid (CC_{liq}) and to gas (CC_{gas}), so as the selectivity toward liquid products (S_A) were calculated as detailed above in section 9.2.1. However, the average values of yield towards liquid products (R_{toA}) were also calculated based on the following equation:

$$R_{toA} (\%) = \frac{M_{\text{product A}}}{M_{\text{glycerol in feeding}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9.4)}$$

Where $M_{\text{product A}}$ are the grams of product A quantified and $M_{\text{glycerol in feeding}}$, the grams of glycerol introduced into the reactor.

Several Ni/CeO₂ were selected for this study according to the results shown in Chapter 4, considering three different factors: the global glycerol conversion, the selectivity towards 1,2-PDO and the structural stability of the catalyst. Thus, Ni10/CeO₂(500)_700, Ni20/CeO₂(500)_700 and Ni10/CeO₂(700)_700 catalysts were selected, respectively.

Moreover, a coprecipitated catalysts was also employed, presenting Ni as active phase, modified with Co and supported on Mg modified alumina (NiCoAlMg). This catalyst was previously study by the research group in other processes such as steam reforming [20, 23, 51, 52] and sub- and supercritical water [17], using different feedings, with the purpose of hydrogen and value-added liquids production. The use of this catalyst in aqueous phase processes was not so extensive, but the good catalytic behavior shown in those previous works made it a suitable catalyst for the present study, in order to compare it with the previously studied Ni/CeO₂ catalysts.

Firstly, once the catalysts were selected, the operating conditions temperature, pressure and glycerol concentration in the feeding were modified, keeping unvaried the values of $W_{\text{cat}}/\dot{m}_{\text{gly}}$. The selection of these operating conditions was based on a previous published work in the research group, where a deep study concerning the operating parameters in the aqueous phase reforming process of glycerol was performed [18]. According to that work, some operating conditions were chosen in order to maximize the carbon conversion to liquid. These conditions, called as ‘conditions 2’ in this Thesis, were 45 bar, 216 °C, 3 hours of experiment, 16 wt.% glycerol aqueous solution, a flow of 1 mL/min and a ratio $W_{\text{cat}}/\dot{m}_{\text{gly}} = 21,0$ (g_{cat}·min/g_{gly}). This way, this chapter shows firstly an activity comparison between conditions 1 and conditions 2.

According to the obtained results, it was considered that the catalytic bed volume could also have an influence on the activity results, in addition to the pressure, temperature or glycerol concentration. The catalytic bed volume can be modified by bed dilution using an inert solid, such as sand. This would vary the average contact time between the catalytic bed and the feeding, defining it as $(V_{\text{cat. bed}}/\dot{Q}_{\text{feeding}})$.

Thus, six additional experimental conditions were studied in a small laboratory scale continuous reactor, (*PID Eng&Tech*), where the catalytic bed volume, the temperature and the pressure were varied. Catalysts characterization was also performed to study the physical-chemical properties of the catalysts (N₂ physisorption, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, H₂ chemisorption, ICP-OES, SEM and TEM).

The experimental conditions for these experiments are detailed in *Table 9.2*.

Table 9.2. Experimental conditions performed in Chapter 5

Cond.	P (bar)	T (°C)	W _{cat} /m _{gly} (g)	Glycerol (wt.%)	Cat. bed (g)	\bar{t}_{contact} (min)	Catalyst
1	33	227	19,7	5	1 g _{cat.} + 1 g _{sand} (2 g)	1,18	NiCoAlMg
						1,08	Ni10/CeO ₂ (500) ₋₇₀₀
						1,08	Ni10/CeO ₂ (700) ₋₇₀₀
						1,08	Ni20/CeO ₂ (500) ₋₇₀₀
2	45	216	21,0	16	3,5 g _{cat.} + 1 g _{sand} (4,5 g)	3,30	NiCoAlMg
						2,16	Ni10/CeO ₂ (500) ₋₇₀₀
						2,16	Ni10/CeO ₂ (700) ₋₇₀₀
						2,16	Ni20/CeO ₂ (500) ₋₇₀₀
3	33	227	19,7	5	1 g _{cat.} + 2,5 g _{sand} (3,5 g)	2,04	NiCoAlMg
4	33	227	19,7	5	1 g _{cat.} + 5 g _{sand} (6 g)	3,22	NiCoAlMg
						3,02	Ni10/CeO ₂ (500) ₋₇₀₀
5	33	227	19,7	5	1 g _{cat.} + 7 g _{sand} (8 g)	4,32	NiCoAlMg
6	45	236	21,0	16	3,5 g _{cat.} + 1 g _{sand} (4,5 g)	3,30	NiCoAlMg
7	50	216	21,0	16	3,5 g _{cat.} + 1 g _{sand} (4,5 g)	3,30	NiCoAlMg
8	45	216	19,7	5	1 g _{cat.} + 7 g _{sand} (8 g)	4,32	NiCoAlMg

*Experiments duration: 3 hours. Feeding flow: 1 ml/min

9.2.3. Catalytic systems Pt/WO_x-Al₂O₃ for the selective production of 1,3-propanediol

Chapter 6 shows the results obtained during the four months predoctoral research stay fulfilled in the University of the Basque Country (UPV/EHU). The object of this research was the selective production of 1,3-propanediol (1,3-PDO) by glycerol hydrogenolysis, using different catalytic systems Pt/WO_x-Al₂O₃ (Pt/WAl).

The production of propanediols (PDOs) from glycerol has a great interest. Although 1,2-PDO is widely used in the industrial field, its isomer, 1,3-PDO, is a much more valued product.

Considering the experience of the host group and the promising results achieved previously in their research, the work developed during the research stay was a broadening of the already published work in this area [53-55], where different catalytic systems based on Pt/WAl were studied for the aqueous glycerol hydrogenolysis. These works concluded that the presence of polytungstates (WO_x) in the γ -Al₂O₃ catalyst provided the catalysts with Brønsted acid sites, which were apparently decisive to obtain 1,3-PDO from glycerol [56, 57]. This way, they proposed that WO_x species had a triple function in the catalyst: (a) as anchor site for OH groups, (b) as a proton donor and (c) as a stabilizer of the secondary carbocation, required for

the formation of 1,3-PDO. They corroborated the relevance of the polytungstates content in the catalyst, whose formation must be promoted, but avoiding the growth of WO_3 nanocrystals (called as NPs in this work). These NPs appeared when a certain load of W is exceeded and have a negative effect in the selectivity towards 1,3-PDO. There is, then, a limit in W content, called as W limit density, which the formation of polytungstates is maximized without the formation of WO_3 .

The production of 1,3-PDO from the glycerol hydrogenolysis is a challenge. The main difficulty found by previous works is the development of a catalytic system which allows to obtain this product selectively [58-60], minimizing 1,2-PDO production and other derived products from the hydrogenolysis of PDOs: 1-propanol (1-PO) and 2-propanol (2-PO).

With this aim, it was decided to study the pH effect of the impregnation solution which contained the Pt and W precursor salts. The pH value could affect notably the isoelectric point of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, called as zero point charge (PZC) and defined as the pH value where the material has a neutral charge, which could have an impact on the Pt and/or W particles interaction with the support [61, 62] and, therefore, an impact on the catalytic behavior.

This way, several catalysts were prepared at four different pH values of Pt solution impregnation (4, 6, 8 and 10) and two different pH values of W solution impregnation (1.5 and 8.5). The theoretical content of Pt and W varied from 2.5-10 wt.% and 10-20 wt.%, respectively. These catalysts were tested in the hydrogenolysis of glycerol process, using six batch reactors (*RWTH Aachen Universität, Germany*), at 200 °C and an initial H_2 pressure of 55 bar and a ratio $m_{\text{gly}}/m_{\text{cat}} = 3$ ($\text{g}_{\text{gly}}/\text{g}_{\text{cat}}$), also studying the influence of the glycerol concentration (5-20 wt.%), so as the nature of the reaction medium (aqueous and organic) and the temporal evolution in the products formation.

Moreover and according to the catalytic results observed, additional experiments using different feedings, 1,2-PDO and 1,2-butanediol (1,2-BDO), corroborated the proposed reaction mechanism, so as the preference of the catalyst to attack the primary or secondary hydroxyl group of the alcohol. In addition, titration experiments using basic molecules established the no relevance of the Brønsted acid sites in the reaction mechanism.

Generally, it is accepted that the formation of 1,3-PDO from glycerol occurs through a direct hydrogenolysis mechanism in which the first step is the absorption of glycerol on a polytungstate site to form a primary alkoxide. After this step, some authors suggest a proton \rightarrow hydride mechanism (*Figure 9.2.a*). A carbocation is formed after the protonation-dehydration of the secondary hydroxy group. Next, a hydride generated on a close platinum site attacks this secondary carbocation and release the target product. However, the results obtained in this work point to a different reaction mechanism for the $\text{Pt-WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic system. First, because in this, and other works [55, 63], a relationship between Brønsted acidity and 1,3-PDO yield was not observed. Second, a prominent 1,3-PDO yield was obtained when 2,6-di-*tert*-butylpyridine was added to the reaction media. These results deny the proton \rightarrow hydride mechanism, as the protonation step cannot be the rate-determining one.

For an $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ catalytic system, Tomishige's group [31] proposed another mechanism via an anion intermediate, formed after the regioselective attack of a hydride to the 2-position of the alkoxide to break the C-O bond (hydride \rightarrow proton mechanism). The structure-activity results shown in this work, point out the hydride transfer as the rate-limiting step also for the $\text{Pt-WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic system (*Figure 9.2.b*). The main three evidences are: (i) for the

same support, there is a direct correlation between the amount of Pt active sites (where hydrides are formed) and $\text{TOF}_{1,3\text{-PDO-W}}$. (ii) It has been previously reported [55] a first order in hydrogen pressure, i.e. hydrogen availability, in 1,3-PDO production. (iii) The reaction takes place at a significant rate, even in the absence of Brønsted acidity. This last aspect, indicates that the protonation is not the rate-limiting step, and also, that the release of the reduced alkoxide can take place through a hydrolysis step in the aqueous medium.

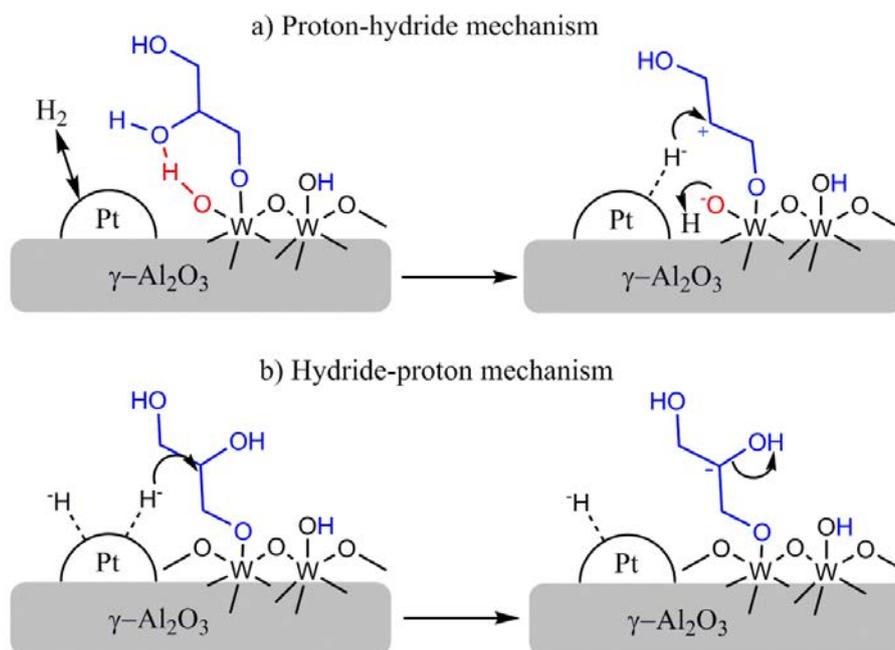


Figure 9.2. Model structures of the transition states for the proton-hydride mechanism (a) and for the hydride-proton mechanism (b).

The next aspect to clarify is why the optimum value of W density (for catalyst 5Pt15W*) is below the W density limit from where WO_3 particles appeared (W content higher than 20 wt.%) The 5Pt20W* catalyst presents the highest amount of polytungstates, without the appearance of nanoparticles, however, its glycerol conversion and yield towards 1,3-PDO are significantly lower than the ones obtained for the 5Pt15W* catalyst. Similar results were obtained by Aihara et al.[63], who proposed that the active sites for the selective production of 1,3-PDO are W-(OH)-Al sites. In this work, a similar active site is suggested, but without an active role for the proton: a $\text{W}^{\delta+}\text{-O-Al}$ site. Partially reduced polytungstates ($\text{W}^{\delta+}\text{O}_{2.9}$) acts as Lewis sites where the primary alkoxide anchors. In the absence of Lewis sites, reaction with pyridine, the reaction does not take place. The presence of an Al atom in the active site would modulate, to an optimum value, the absorption strength of the transition state. Hence, there is a critical tungsten surface density, $\rho\text{W}^{\text{opt}}$, in which a compromise is achieved between: (i) large surface coverage of polytungstates, which increases the ability of WO_x domains to undergo slight reduction ($\text{W}^{\delta+}\text{O}_{2.9}$), and (ii) large number of $\text{W}^{\delta+}\text{-O-Al}$ sites at the boundary between the polytungstates and the alumina. These sites decrease above $\rho\text{W}^{\text{opt}}$ due to the collision of a part of amorphous WO_3 monolayer domain.

In this chapter the reactant conversion (χ_F) and the yield towards liquid products (Y_A) were studied. The values of χ_F were calculated as previously detailed in section 9.2.1, considering the different reactants used as feeding. The Y_A values were calculated in this case as:

$$Y_A = \frac{N_{\text{product A}}}{N_{\text{reactant, 0}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (9.5)}$$

Where $N_{\text{product A}}$ are the mol of quantified product A by GC-FID and $N_{\text{reactant,0}}$ are the mol of reactant in the feeding, determined by the reactant concentration in the feeding and the volume of solution introduced into the reactor. In addition, the ratio value of Y_A/Y_B was used in some cases. TOF values towards 1,3-PDO were also calculated considering the total amount of W in the catalyst.

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol}_{1,3\text{-PDO}}}{\text{mol}_W \text{ catalyst} \cdot \text{h}} \quad \text{Eq. (9.6)}$$

All this was completed by the physical-chemical characterization of the catalysts by different techniques, such as ICP-OES, CO-chemisorption, H_2 -TPR, NH_3 -TPD, FTIR of adsorbed pyridine, N_2 physisorption, XPS and Raman spectroscopy.

The catalysts studied in this section are named as follows in *Table 9.3*:

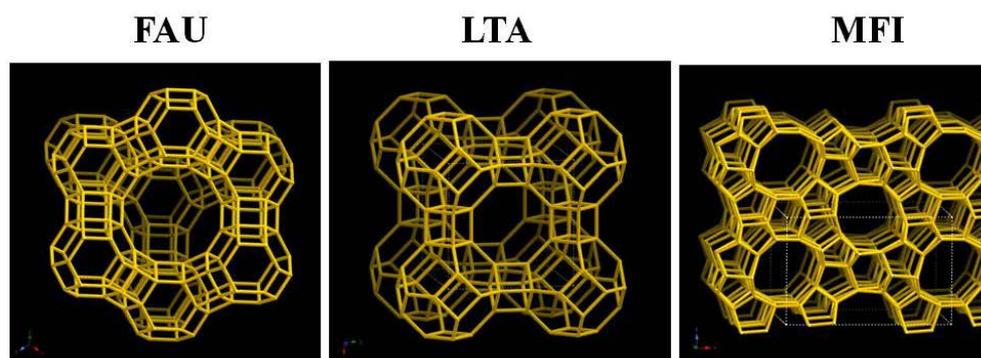
Table 9.3. Pt/WAl catalysts studied in the glycerol hydrogenolysis

	W (wt. %)	Pt (wt. %)	Pt pH impreg.	W pH impreg.
5Pt10W(4)			4	
5Pt10W(6)	10	5	6	8,5
5Pt10W(8)			8	
5Pt10W(10)			10	
5Pt10W*	10			
5Pt15W*	15	5	10	1,5
5Pt20W*	20			
2,5Pt15W*	15	2,5	10	1,5
10Pt15W*		10		

9.2.4. Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts

The experimental work performed in *Chapter 7* was fulfilled during two research stays at Technische Universität München (Germany). A first study concerning the suitability of the different catalytic zeolites-based systems for the aqueous glycerol hydrogenolysis process was performed. Zeolites types FAU (zeolite X), LTA and MFI (zeolite ZSM-5) were Ni-exchanged to synthesize the Ni/zeolite catalysts.

Figure 9.3 shows the differences between each zeolite type, presenting different cell parameters and morphologies. This would affect directly the total amount of Ni which can be introduced in their zeolite structures, so as the physical-chemical properties and catalytic activity of the final Ni/zeolite catalyst. *Table 9.4* shows the different cell parameters of these zeolites. The type of unit cell (cubic or orthorhombic), the cell volume, the distances between the unit cells (a, b, c) and the angles between them (α , β , γ) have been specified.



Source: Database of zeolite structures, www.iza-structure.org

Figure 9.3. Framework structures of the different zeolites employed in Chapter 7

Several types of zeolites have been widely studied as catalysts for different catalytic processes in liquid phase for biomass conversion [64-71]. Thus, there is literature concerning the glycerol hydrogenolysis process using zeolite-based catalysts [67, 72-77].

Table 9.4. Zeolites cell parameters. Extracted from Database of zeolite structures, www.iza-structure.org

Zeolite	Cell parameters		
FAU	Cubic. Volume = 14428,8 Å ³		
	a = 24,3450 Å	b = 24,3450 Å	c = 24,3450 Å
	α = 90,0 °	β = 90,0 °	γ = 90,0 °
	Cubic. Volume = 1693,2 Å ³		
LTA	a = 11,9190 Å	b = 11,9190 Å	c = 11,9190 Å
	α = 90,0 °	β = 90,0 °	γ = 90,0 °
	Orthorhombic. Volume = 5211,3 Å ³		
	MFI	a = 20,0900 Å	b = 19,7380 Å
α = 90,0 °		β = 90,0 °	γ = 90,0 °

Table 9.5 shows a review from previous works based on glycerol hydrogenolysis using zeolite-based catalysts. Generally, the metallic catalysts supported on zeolites allowed produced 1,2-PDO by acetol hydrogenation employing the *in-situ* produced hydrogen from the aqueous phase reforming reaction [72, 78], or using an external supply of this gas [74-76]. Other reaction products from this catalytic systems are acrolein, 1-propanol (1-PO), 2-propanol or propanal, among others [25].

It must be pointed out, that there was not found any previous work in the consulted literature where the same Ni/zeolite catalysts systems as the ones performed in this Thesis would have been tested in the glycerol hydrogenolysis. In addition, as it is shown in Table 9.5, some works do not specify completely the whole produced liquids, being focused only on the compounds of interest for the authors. In this work, instead, a more complete reaction map has been considered, in order to study more deeply the reaction mechanism.

Table 9.5. Production of value-added liquids derived from glycerol hydrogenolysis using different zeolite-based catalysts.

Catalyst	T (°C), P (atm), atmosphere	Feeding (wt. %)	t (h)	χ_{gly} (%)	$S_{1,2\text{-PDO}}$ (%)	S_{Acetol} (%)	S_{IPO} (%)	S_{EG} (%)	S_{EtOH} (%)	Ref.
2,7Pt/Na-Y	230 °C,	20 %	1	18,1	25,0	10,0	6,6	-	7,0	[72]
	$P_{\text{autogenous}}$, inert	gly/water	15	85,4	64,0	3,0	7,5	-	9,5	
2Ru/KL	180 °C, 79 atm, H ₂	10 % gly/water	24	7,5	32,0	n.s	n.s	48,0	n.s	[73]
5Ru/HY	200 °C, 39 atm, H ₂	20 % gly/water	4	10,3	77,4	-	3,4	10,7	n.s	[74]
8Ru/HY				22,6	81,1	0,5	1,4	14,4	n.s	
Zeolite Hβ	200 °C, 41 atm, H ₂	50 % gly/water	10	85,0	12,0	n.s	85,0	n.s	0,5	[75]
Ni-Zr/Hβ				77,0	26,0	n.s	51,0	n.s	2,0	
Ru/Al₂O₃ + HZSM5(25)	160 °C, 79 atm, H ₂	40 % gly/water	8	60,9	12,7	-	3,7	7,3	3,1	[76]
0,2Cu/USY	200 °C, 34,5 atm, H ₂	40 % gly/ethanol	10	39,3	19,4	-	-	-	-	[77]

n.s: non-specified results in the research work

The oxidized and reduced forms of the catalysts were tested, so as different reaction atmospheres (nitrogen and hydrogen). This way, different experiments were performed in a batch reactor (*Parr Instrument Company*) in order to study the suitability of these bifunctional catalysts for the hydrogenolysis process. The experiments were performed at 33 initial bar (N₂ or H₂), a ratio $m_{\text{gly}}/m_{\text{cat}} = 7.7$ (g_{gly}/g_{cat}), temperature was set to 227 °C, except for the experiments where this parameter effect was studied, where two additional temperatures were studied (200 and 250 °C). The average values of glycerol conversion (χ_{gly}), the carbon conversion to liquid (CC_{liq}) and to gas (CC_{gas}), so as the selectivity toward liquid products (S_A) were calculated as detailed above in section 9.2.1.

Moreover, the fresh calcined catalysts were characterized in order to study their physical-chemical properties and the spent catalysts were also analyzed, to determine their stability in the reaction medium. The following characterization techniques were then used: N₂ physisorption, AAS spectroscopy, XRD, NH₃-TPD and FTIR of adsorbed pyridine and NH₃.

9.3. Conclusions

The glycerol hydrogenolysis allows producing a wide variety of value-added liquid products. The modification of the catalytic system and the reaction atmosphere has a key role in the liquid products distribution. The main conclusions of this Thesis will be grouped according the studied catalytic system.

9.3.1. Glycerol hydrogenolysis through Ni/CeO₂ catalysts

According to the results obtained in *Chapter 4*, it can be concluded that the synthesis conditions have a decisive influence in the physical-chemical properties of the catalysts, especially in the Ni crystallite size, the metallic dispersion, the catalysts acidity and the surface area, as well as the acidic centers strength. The deep study of these parameters through different characterization techniques established the influence of the preparation conditions in the catalytic activity results.

For the same Ni content (10 wt.%), an increase in the support calcination temperature (from 500 to 700 °C) involves an increase in the Ni crystallite size, both for the calcined (27.8–30.6 nm) and the reduced catalysts (21.0-23.4 nm). The catalysts acidity was reduced significantly from 151 to 78 μmol NH₃/g. Likewise, this fact implies a slight decrease in the glycerol conversion from 29 to 26 %, whereas the selectivity towards 1,2-PDO shows a more significant decrease, from 33 to 23 %. The selectivity towards ethylene glycol decreased non-significantly (6-4 %). For further details, see *Tables 4.5, 4.11, 4.18 and 4.19*.

An increase from 600 to 800 °C in the catalyst calcination temperature shows a significant drop in the catalyst acidity from 196 to 58 μmol NH₃/g, despite of the acid sites distribution is similar for the three studied catalysts. Nonetheless, the Ni crystallite size presents a minimum value for the catalyst calcined at 700 °C (Ni10/CeO₂(500)_700) of 21.0 nm. The catalytic activity results revealed a maximum value in glycerol conversion and carbon conversion to liquid for this catalyst (29 and 21 %, respectively). By contrast, the selectivity values towards 1,2-PDO decrease from 40 to 31 % when the calcination temperature is increased. The selectivity towards ethylene glycol decreases too, but less significantly (8-6 %). This would indicate that, for a same Ni content, the global activity is more influenced by the Ni crystallite size and the metallic dispersion than by the catalyst acidity, which has a key role in the reaction route. Thereby, the most acidic catalyst promoted the dehydration reactions and the acid cracking of glycerol, increasing the selectivity towards 1,2-PDO and ethylene glycol. Further details are shown in *Tables 4.6, 4.12, 4.20 and 4.21*.

The variation of Ni content between 10-20 wt.% showed a minimum of catalytic activity for the catalyst loaded with 15 wt.% Ni (Ni15/CeO₂(500)_700). This catalyst achieves a glycerol conversion of 15 % and a carbon conversion to liquid of 11 %. Such catalyst showed a lower amount of acid sites (107 μmol NH₃/g), compared to the 10 and 20 wt. % Ni catalysts (151 and 144 μmol NH₃/g, respectively) and different acid sites distribution. In addition, the selectivity values towards 1,2-PDO and ethylene glycol increased with the metallic content, from 33 to 41 % and 6 to 8 %, respectively. This would indicate that the metallic function also shows a great influence on the reaction route, promoting the acetol hydrogenation towards 1,2-PDO and the C-C cleavage reaction. See *Tables 4.13, 4.22 and 4.23* for more details.

Regarding the structural stability of the catalysts in this process, it has been observed by SEM and XRD analyses how new crystalline structures of cerium carbonates have been formed in the catalysts surface, which have modified mainly the CeO₂ support structure (Figures 4.23 to 4.25). Only those catalysts which have lower surface area values (Ni10/CeO₂(500)₈₀₀ and Ni10/CeO₂(700)₇₀₀) showed a less intense formation of cerium carbonates. However, the formation of these new crystalline species has not shown any effect in the catalytic activity for the reaction time studied in this work.

According to the variation of the Ni crystallite size between the freshly reduced catalysts and the spent catalysts, the catalyst Ni10/CeO₂(500)₇₀₀ can be considered as the most stable one, by presenting a higher amount of Ni particles whose particle size is ranged between 0-50 nm. Concerning the Ni particle size distribution, TEM analysis corroborated the Ni particles growth after the experiments in all cases. Perhaps the changes in CeO₂ support structure could have influenced to the formation of bigger Ni particles.

Finally, the temporal evolution study showed that for the reaction time considered in this work (3 hours), there are slightly activity changes. These could be related to the catalysts structure changes in the aqueous medium, rather than deactivation of the active phase by leaching. Nonetheless, in this respect, they are minor variations and it was a reaction time too short to obtain decisive conclusions.

9.3.2. Maximizing value-added liquids production through Ni/CeO₂ and NiCoAlMg catalysts

The modification of the operating conditions for the different catalytic systems studied showed a great influence in the catalytic activity, very relevant in some cases. A great enhancement was observed when testing the operating conditions 2 (Tables 5.8, 5.9 and 5.10), previously optimized in the work of Remón et al. [18]. This new conditions implied changes in several operating parameters and since it was not possible to determine which parameter was more relevant for the value-added liquids production, some new experiments were performed studying independently each operating variable.

Firstly, the influence of the catalytic bed mass was studied (conditions 1, 3, 4 and 5). It was determined that increasing the catalytic bed mass from 2 to 8 g, allowed obtaining a higher glycerol conversion (29-76 %) and carbon conversion to liquid (20-68 %), due to the higher average contact time between the glycerol feeding and the catalytic bed. A catalytic bed of 3.5 g achieved the highest value of these variables, reaching yields towards 1,2-PDO and ethylene glycol of 250 and 135 mg_{product}/g_{glycerol}. However, for catalytic bed masses higher than this value, a negative effect on the catalytic behavior appeared, probably related to the temperature profiles, which would hinder the catalytic activity. See Tables 5.11, 5.12 and 5.13 for more information.

The increase of the temperature, between 216-236 °C (conditions 2 and 6), implied a slight increase in the glycerol conversion (65-66 %), which would be reflected in a higher gas production and a small decrease in liquids production. However, this would enhance 1,2-PDO production (increasing from 142 to 193 mg_{product}/g_{glycerol}) due to the higher availability of H₂ in

the reaction medium, required for the acetol hydrogenation. The production of ethylene glycol would be also improved, but in less extent. Detailed results are shown in *Tables 5.14* and *5.15*.

The increase of the pressure value from 45 to 50 bar (conditions 2 and 7) would imply a non-significantly increase in the global conversion, similar to the one observed for the temperature increase. On the contrary, the trend for gas and liquid products would be reverse, promoting the carbon conversion to liquids, in detriment of the carbon which produces gas. 1,2-PDO production would be enhanced (142-181 mg_{product}/g_{glycerol}), whereas the pressure increase would not affect significantly the ethylene glycol production. Results included in *Tables 5.14* and *5.15*.

Despite of the advantages in terms of catalytic activity observed for the operating parameters variation, it was also corroborated by employing the most acidic catalysts (NiCoAlMg and Ni/CeO₂(500)_700) that the acidity is still being a key factor for the reaction mechanism, setting the glycerol dehydration to acetol and further hydrogenation to 1,2-PDO, so as the acidic cracking of glycerol, which produces ethylene glycol.

The two additional experimental configurations proposed allowed corroborating that a higher pressure and lower temperature promoted the formation of 1,2-PDO versus ethylene glycol. However, the conditions 3 were optimal for the production of 1,2-PDO (250 mg_{product}/g_{glycerol}) and of ethylene glycol (135 mg_{product}/g_{glycerol}). More information contained in *Tables 5.14* and *5.15*.

Finally, all the catalysts suffered structural changes due to the aqueous media. Ni/CeO₂ formed, as shown in *Chapter 4*, different cerium carbonates structures, whereas NiCoAlMg formed crystalline phases of boehmite and brucite (*Figures 5.10* and *5.11*). Nonetheless, despite of these structural changes, all the catalytic systems showed a stable behavior for the three hours of experiment and those changes did not affect significantly the global parameters, nor the liquid products distribution.

9.3.3. Catalytic systems Pt/WO_x-Al₂O₃ for the selective production of 1,3-propanediol

In *Chapter 6* the influence of the impregnation pH of the Pt and W precursor solutions has been studied, with the objective of maximizing the selective production of 1,3-PDO.

The variation of the Pt solution pH between values of 4-10 showed small differences in the catalytic activity (see *Table 6.9*). However, the catalysts impregnated at basic pH (8 and 10) showed higher values of glycerol conversion and yield towards 1,3-PDO than the catalysts impregnated at pH values of 4 and 6. This could be due to the point of zero charge of the support, which was also measured and had a value of 7. This way, when the support was impregnated at a basic pH the surface charged negatively, enhancing the interaction during the impregnation between the cationic Pt precursor complex and the support. The impregnated catalyst at a pH value of 10, 5Pt10W(10), showed a higher formation of 1,3-PDO. For this reason, this pH value was chosen as Pt impregnation pH to continue this research.

The W impregnation pH was also studied, using an acidic (1.5) and a basic pH (8.5). Impregnating at a basic pH corresponded with the γ -Al₂O₃ PZC, producing a chemically neutral

support. When impregnating at acidic pH, the support was charged positively, enhancing the interaction between the anionic W complex and the γ -Al₂O₃ support and allowing the incorporation of higher W amounts without the growth of WO₃ nanocrystals. This way, the catalyst with a 15 wt.% W content (5Pt15W*) showed a significantly better catalytic behavior for this process (*Table 6.11* and *Figure 6.10*), achieving a glycerol conversion of 64 % and a yield towards 1,3-PDO of 33 %.

The H₂-TPR results (*Figure 6.4* and *Table 6.6*) reflected that the presence of polytungstates decreased notably the reduction temperature of Pt oxides and created transitory states of Pt oxides (denoted as PtO^{δ+}), due to the polytungstates capability to relocate the electronic charge. In addition, a ‘hydrogen spillover’ phenomenon occurred between the Pt oxides and the polytungstates which were in close interaction. The addition of W also provided of a slight Brønsted acidity, which is not significant excepting for the catalyst 5Pt20W*. It was tested that there is an optimal W density, which allowed maximizing the catalyst activity, reaching a compromise between an proper coverage between the polytungstates network and the alumina, so as a high number of W^{δ+}-O-Al, which were the real active sites for the selective production of 1,3-PDO.

An increase in the Pt amount (2.5-10 wt.%) supported on 15W* improved the glycerol conversion (39-79 %). Likewise, the yield towards 1,3-PDO was increased notably from 19 to 39 %, improving the 1,3-PDO/1,2-PDO ratio from 4 to 8. Further details are shown in *Table 6.13*.

Modifying the feeding concentration between the studied range (5-20 wt.%) revealed that the glycerol concentration did not affect significantly catalytic behavior in terms of conversion and yields. When different diols were used as feeding (1,2-PDO and 1,2-BDO), the catalysts continued being selective towards the second hydroxyl group dehydration, forming a primary alkoxide and, consequently, producing mainly 1-PO and 1-BO. In addition, the over-hydrogenolysis of the PDOs occurs simultaneously to the glycerol hydrogenolysis and it is difficult to control. This would have a negative effect on the selective production of 1,3-PDO when reacting to form 1-PO. More information is contained in *Tables 6.10*, *6.12* and *Figures 6.13* and *6.14*.

The titration experiments concluded that the Brønsted acidity is not relevant for the reaction mechanism in order to obtain 1,3-PDO, (*Tables 6.16* and *6.17*). Although generally it is accepted that the production of this product takes place through a direct hydrogenolysis mechanism proton → hydride, in this work it has been demonstrated that, on the contrary, this occurs via a hydride → proton mechanism through an anionic intermediate and the further release of the reduced alkoxide through a hydrolysis process (*Figure 6.19*). It was observed that the limiting stage was not the protonation (because this is promoted by the Brønsted acid sites, which are not relevant in this case), but the hydride attack to the secondary alkoxide. In addition, when the hydrogenolysis reaction takes place in water, instead of 1,4-dioxane, the values of yield towards 1,3-PDO increased, from 23 to 39 %.

9.3.4. Preliminary study of value-added liquids production through Ni/zeolite catalysts

In *Chapter 7*, the suitability of Ni exchanged zeolites X, LTA and ZSM-5 for the glycerol hydrogenolysis in aqueous phase has been studied. Comparative studies concerning the Ni oxidation state and the reaction atmosphere were fulfilled. The following conclusions can be drawn from the experimental results.

The reaction atmosphere, so as the Ni oxidation state, have shown a great influence in the catalytic activity for all the studied catalysts, affecting notably the glycerol conversion values, as well as the carbon conversion to liquid values and the liquid products distribution.

When working under nitrogen atmosphere, the activity of the non-reduced catalysts (NiO/zeolite) is very low (glycerol conversion values between 2 and 6 %) and only glycerol dehydration products, as acetol and acetone, are obtained. When reducing the catalysts, activity is increased significantly. The glycerol conversion and the carbon conversion to liquid increased until 20 % and 14 %, respectively for the most active catalyst (Ni/X). The catalysts Ni/LTA and Ni/ZSM-5 showed close values of glycerol conversion (14 and 12 %), but much lower values of carbon conversion to liquid, around 5 %. When the reduced catalysts are used, the liquid product distribution changes, obtaining values of 1,2-PDO selectivity between 7–9 % for Ni(X and Ni/LTA catalysts. The catalyst Ni/ZSM-5 showed a non-significant 1,2-PDO selectivity. See *Table 7.7* for further details.

The addition of hydrogen notably promotes the catalysts activity, enhancing the glycerol conversion both of the non-reduced catalysts (26-33 %) and the reduced ones (41-51 %). New liquid products were obtained, which were not detected under nitrogen atmosphere, so as acrolein or propionic acid (produced from the acrolein degradation). The propionic acid showed high selectivity values (40-74 %) for the non-reduced catalysts and only the reduced Ni/ZSM-5 was able to produce it selectively (52 %). This way, it was corroborated that the non-reduced catalysts mainly followed dehydration routes (acrolein-propionic acid and acetol-acetone) which compete between each other. In addition, the reduced catalysts allowed producing notably 1,2-PDO (selectivity values between 14-58 %) and ethanol (selectivity values of 24-28 %). More details included in *Table 7.8*.

The relevance of the metallic function for the hydrogenation reaction was proved. On the contrary, only dehydration routes on Lewis (acetol-acetone) and Brønsted (3-HPA- acrolein-propionic acid) take place. The fact that the formation of Brønsted-derived compounds was not observed under nitrogen atmosphere could indicate the formation of transitory Brønsted sites thank to a hydrogen spillover effect.

The increase of the reaction temperature between 200 to 250 °C implies a steady increase in the glycerol conversion and in the carbon conversion to liquid values, both for the reduced and non-reduced catalysts (*Figures 7.6, 7.9 and 7.12*). The conversion values for the catalysts supported on the zeolites X, LTA and ZSM-5 varied between 22-65 %, 25-67 % and 22-54 %, respectively. The increase of temperature also affected the liquid products distribution and some temperatures were proposed as optimal for the production of certain liquids. At 200 °C, mainly acetone and propionic acid are produced when using NiO/X, NiO/LTA and Ni/ZSM-5. At 227 °C, the catalysts Ni/X and Ni/LTA maximize 1,2-PDO selectivity. Finally, at

250 °C, the acetol selectivity reaches its maximum when using NiO/ZSM-5. See *Tables 7.9 and 7.10* for more information.

The zeolite X shows a clear instability in aqueous media, even during the catalyst synthesis by ion exchange (*Figures 7.15 to 7.17*). For this reason, this zeolite could be considered as not suitable for this type of pressurized aqueous processes. Zeolites LTA and ZSM-5 showed a better performance in this medium.

9.4. Future work

According to the experimental results obtained in this work, several lines of future work are proposed:

Ni/CeO₂ and NiCoAlMg catalysts were able to produce 1,2-PDO and ethylene glycol, as it has been shown in *Chapters 4 and 5*. In addition, the catalytic activity was very influenced by the operating conditions, especially by the catalytic bed volume. Their activity and selectivity towards these products could be further enhanced, with that aim, several research proposals are detailed here:

- Synthesis of a bimetallic Ni/CeO₂-based catalyst, by adding a second metal, which could promote de H₂ production and also de hydrogenation reaction (i.e. Ni-Cu, Ni-Co).
- Further study of the influence of the contact time between the catalytic bed and the glycerol feeding. This could be carried out using a batch reactor, in order to be able to establish an optimum value for this parameter.

In *Chapter 6* the over-hydrogenolysis of PDOs was observed to occur simultaneously to the glycerol hydrogenolysis, decreasing the yield values towards PDOs. In this context, developing a catalytic system where this over-hydrogenolysis could be avoided would be a challenge, especially in the case of 1,3-PDO, which is the most value-added compound obtained. Then, the following ideas are proposed:

- Carrying out a parametric study with Pt/WO_x-Al₂O₃ catalysts in order to determine if any of the operating variables could be optimized to maximize 1,3-PDO and minimize 1-PO productions.
- Synthesis of a less acidic catalyst which could avoid further 1,3-PDO dehydration, but without losing yield towards 1,3-PDO.
- Synthesis of new WO_x-Al₂O₃-based catalysts, using a different active phase which could be economically more interesting, with high hydrogenation function (i.e. Cu). Study of its suitability for the selective production of 1,3-PDO from glycerol hydrogenolysis.

As the main goal of *Chapter 7* was to study the suitability of these zeolites as catalytic supports for value-added liquid production in the glycerol hydrogenolysis process, further research proposals are detailed below, in order to improve the selectivity towards liquid products obtained in hydrogen atmosphere.

- Detailed study of the kinetics of the different catalytic routes and thermodynamics using model compounds, in order to determine the optimal experimental conditions to maximize the compounds of interest production.
- As propionic acid has been produced notably and it is a compound formed from acrolein in aqueous medium, it is proposed to feed different glycerol concentrations or using an organic solvent miscible with glycerol (i.e. 1,4-dioxane), as reaction medium with the aim of improving the acrolein production and studying the effect of the solvent nature.

- Catalysts synthesis through different preparation methodologies (wetness impregnation or incipient wetness impregnation, as an example) to study the influence of the different NiO/Ni particles in the catalyst activity. Also, different synthesis methods would allow controlling the metal amount, which has a key role in the hydrogenation reactions.
- Modification of the catalyst active phase using a different metal which shows a better hydrogenation function than Ni, in order not to promote the C-C bonding cleavage reaction (i.e. Cu).

9.5. Literature references

- [1] L. García, M.L. Salvador, J. Arauzo, R. Bilbao, CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst, *Fuel Processing Technology*, 69 (2001) 157-174.
- [2] G. García, J. Arauzo, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Ábrego, Influence of feedstock composition in fluidised bed co-gasification of mixtures of lignite, bituminous coal and sewage sludge, *Chemical Engineering Journal*, 222 (2013) 345-352.
- [3] E. Cascarosa, L. Gasco, G. García, G. Gea, J. Arauzo, Meat and bone meal and coal co-gasification: Environmental advantages, *Resources, Conservation and Recycling*, 59 (2012) 32-37.
- [4] L. Aguiar, F. Márquez-Montesinos, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83 (2008) 124-130.
- [5] I. Fonts, G. Gea, M. Azuara, J. Ábrego, J. Arauzo, Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2781-2805.
- [6] A. Jaramillo-Arango, I. Fonts, F. Chejne, J. Arauzo, Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121 (2016) 287-296.
- [7] N. Gil-Lalaguna, A. Bautista, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, Obtaining biodiesel antioxidant additives by hydrothermal treatment of lignocellulosic bio-oil, *Fuel Processing Technology*, 166 (2017) 1-7.
- [8] M. García, L. Botella, N. Gil-Lalaguna, J. Arauzo, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions of bio-oil, *Fuel Processing Technology*, 156 (2017) 407-414.
- [9] M. García, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, J.Á. Peña, Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 4431-4439.
- [10] M. Abián, C. Martín, P. Noguerras, J. Sánchez-Valdepeñas, J. Rodríguez-Fernández, M. Lapuerta, M.U. Alzueta, Interaction of diesel engine soot with NO₂ and O₂ at diesel exhaust conditions. Effect of fuel and engine operation mode, *Fuel*, 212 (2018) 455-461.
- [11] K. Alexandrino, J. Salinas, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization, *Fuel*, 183 (2016) 64-72.
- [12] M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Impact of SO₂ on the formation of soot from ethylene pyrolysis, *Fuel*, 159 (2015) 550-558.
- [13] C. Arnal, M.U. Alzueta, A. Millera, R. Bilbao, Influence of water vapor addition on soot oxidation at high temperature, *Energy*, 43 (2012) 55-63.
- [14] F. Viteri, S. Gracia, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot formation in the pyrolysis of the butanol isomers, *Fuel*, 197 (2017) 348-358.

- [15] J. Remón, P. Arcelus-Arillaga, L. García, J. Arauzo, Simultaneous production of gaseous and liquid biofuels from the synergetic co-valorisation of bio-oil and crude glycerol in supercritical water, *Applied Energy*, 228 (2018) 2275-2287.
- [16] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Cheese whey valorisation: Production of valuable gaseous and liquid chemicals from lactose by aqueous phase reforming, *Energy Conversion and Management*, 124 (2016) 453-469.
- [17] J. Remón, P. Arcelus-Arillaga, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid biofuels from the upgrading of lignocellulosic bio-oil in sub- and supercritical water: Effect of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 119 (2016) 14-36.
- [18] J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.
- [19] J. Remón, V. Mercado, L. García, J. Arauzo, Effect of acetic acid, methanol and potassium hydroxide on the catalytic steam reforming of glycerol: Thermodynamic and experimental study, *Fuel Processing Technology*, 138 (2015) 325-336.
- [20] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process, *Fuel Processing Technology*, 145 (2016) 130-147.
- [21] L. García, 4 - Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks, in: V. Subramani, A. Basile, T.N. Veziroğlu (Eds.) *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015, pp. 83-107.
- [22] J. Remón, L. García, J. Arauzo, Cheese whey management by catalytic steam reforming and aqueous phase reforming, *Fuel Processing Technology*, 154 (2016) 66-81.
- [23] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Effect of acid (CH₃COOH, H₂SO₄ and H₃PO₄) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 362-371.
- [24] L. García, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 20392-20407.
- [25] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 75-92.
- [26] C.T.Q. Mai, F.T.T. Ng, G.L. Rempel, Recent advances on the conversion of glycerol to acrolein, 1,3-propanediol, propanol and propylene using acidic heterogeneous catalysts, *Catalysis: Volume 30*, The Royal Society of Chemistry 2018, pp. 176-222.
- [27] Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review, *RSC Advances*, 5 (2015) 74611-74628.
- [28] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, C. Xu, Recent advancements in catalytic conversion of glycerol into propylene glycol: A review, *Catalysis Reviews*, 58 (2016) 309-336.
- [29] I. Gandarias, P.L. Arias, S.G. Fernández, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol, *Catalysis Today*, 195 (2012) 22-31.

- [30] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shima, K. Kunimori, K. Tomishige, Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen, *Green Chemistry*, 9 (2007) 582-588.
- [31] S.-H. Lee, D.J. Moon, Studies on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions, *Catalysis Today*, 174 (2011) 10-16.
- [32] S. Liu, M. Tamura, Z. Shen, Y. Zhang, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Hydrogenolysis of glycerol with in-situ produced H₂ by aqueous-phase reforming of glycerol using Pt-modified Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst, *Catalysis Today*, 303 (2018) 106-116.
- [33] F. Cai, D. Pan, J.J. Ibrahim, J. Zhang, G. Xiao, Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor, *Applied Catalysis A: General*, 564 (2018) 172-182.
- [34] C.H. Zhou, K. Deng, M.D. Serio, S. Xiao, D.S. Tong, L. Li, C.X. Lin, J. Beltramini, H. Zhang, W.H. Yu, Cleaner hydrothermal hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu/oxide catalysts without addition of external hydrogen, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 274-284.
- [35] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 237-247.
- [36] E.S. Vasiliadou, V.L. Yfanti, A.A. Lemonidou, One-pot tandem processing of glycerol stream to 1,2-propanediol with methanol reforming as hydrogen donor reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 258-266.
- [37] I. Gandarias, J. Requies, P.L. Arias, U. Armbruster, A. Martin, Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 290 (2012) 79-89.
- [38] L. Filotti, A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, G.A. Shafeev, V.V. Voronov, A comparative study of partial reduction of ceria via laser ablation in air and soft chemical route, *Applied Surface Science*, 109-110 (1997) 249-252.
- [39] N.M. Deraz, A. Al-Arifi, Preparation and physicochemical properties of individual and binary Ni and Ce oxides system, *Polyhedron*, 29 (2010) 3277-3282.
- [40] G. Wrobel, M.P. Sohler, A. D'Huysser, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq, Hydrogenation catalysts based on nickel and rare earth oxides: Part II: XRD, electron microscopy and XPS studies of the cerium-nickel-oxygen-hydrogen system, *Applied Catalysis A: General*, 101 (1993) 73-93.
- [41] J. Remón, L. García, J. Arauzo, Cheese whey management by catalytic steam reforming and aqueous phase reforming, *Fuel Processing Technology*, 154 (2016) 66-81.
- [42] J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol, *Chemical Engineering Journal*, 299 (2016) 431-448.
- [43] R.L. Manfro, A.F. da Costa, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 330-335.

- [44] X. Liao, Y. Zhang, M. Hill, X. Xia, Y. Zhao, Z. Jiang, Highly efficient Ni/CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride, *Applied Catalysis A: General*, 488 (2014) 256-264.
- [45] G. Rupprechter, J.J. Calvino, C. López-Cartes, M. Fuchs, J.M. Gatica, J.A. Pérez-Omil, K. Hayek, S. Bernal, Surface structure and methylcyclobutane hydrogenolysis activity of Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂ after reduction at increasing temperature (373 to 973 K), in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2000, pp. 2021-2026.
- [46] T. Tong, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, Direct hydrogenolysis of biomass-derived furans over Pt/CeO₂ catalyst with high activity and stability, *Catalysis Communications*, 101 (2017) 129-133.
- [47] N.M. Deraz, Effect of NiO content on structural, surface and catalytic characteristics of nano-crystalline NiO/CeO₂ system, *Ceramics International*, 38 (2012) 747-753.
- [48] N.M. Deraz, Effects of heat treatment on physicochemical properties of cerium based nickel system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95 (2012) 56-60.
- [49] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher, Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 411-420.
- [50] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 248-256.
- [51] J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5593-5608.
- [52] J. Remón, M. Laseca, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production from cheese whey by catalytic steam reforming: Preliminary study using lactose as a model compound, *Energy Conversion and Management*, 114 (2016) 122-141.
- [53] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M.B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux, P.L. Arias, New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol, *Journal of Catalysis*, 323 (2015) 65-75.
- [54] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P.L. Arias, B.M. Weckhuysen, The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO_x/Al₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 260-272.
- [55] I.G. S. García-Fernández, Y. Tejido-Núñez, J. Requies, P. L. Arias, Influence of the Support of Bimetallic Platinum Tungstate Catalysts on 1,3-Propanediol Formation from Glycerol, *ChemCatChem*, 9 (2017) 4508-4519.
- [56] S.P. Samudrala, S. Kandasamy, S. Bhattacharya, Turning Biodiesel Waste Glycerol into 1,3-Propanediol: Catalytic Performance of Sulphuric acid-Activated Montmorillonite Supported Platinum Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis, *Scientific Reports*, 8 (2018) 7484.
- [57] S. Zhu, Y. Qiu, Y. Zhu, S. Hao, H. Zheng, Y. Li, Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids, 2013.

- [58] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, W. Chen, Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 119-126.
- [59] J. ten Dam, K. Djanashvili, F. Kapteijn, U. Hanefeld, Pt/Al₂O₃ Catalyzed 1,3-Propanediol Formation from Glycerol using Tungsten Additives, *ChemCatChem*, 5 (2013) 497-505.
- [60] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Li, Promoting effect of WO_x on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO_x/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398 (2015) 391-398.
- [61] M.H. F. M. Mulcahy, D. M. Hercules, The Effect of the Isoelectric Point on the Adsorption of Molybdates on Fluoride-Modified Aluminas, *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 210-215.
- [62] J.J. Gulicovski, L.S. Čerović, S.K. Milonjić, Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina, *Materials and Manufacturing Processes*, 23 (2008) 615-619.
- [63] T. Aihara, H. Kobayashi, S. Feng, H. Miura, T. Shishido, Effect of WO₃ Loading on the Activity of Pt/WO₃/Al₂O₃ Catalysts in Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol, *Chemistry Letters*, 46 (2017) 1497-1500.
- [64] C.X.A. da Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J.A. Mota, Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol, *Green Chemistry*, 11 (2009) 38-41.
- [65] C. Hammond, Chapter 15 - Sn-Substituted Zeolites as Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Catalytic Technologies, in: P. Fornasiero, M. Cargnello (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2017, pp. 567-611.
- [66] T. Jiang, Q. Zhang, T.-J. Wang, Q. Zhang, L.-L. Ma, High yield of pentane production by aqueous-phase reforming of xylitol over Ni/HZSM-5 and Ni/MCM22 catalysts, *Energy Conversion and Management*, 59 (2012) 58-65.
- [67] X. Lin, Y. Lv, Y. Xi, Y. Qu, D.L. Phillips, C. Liu, Hydrogenolysis of Glycerol by the Combined Use of Zeolite and Ni/Al₂O₃ as Catalysts: A Route for Achieving High Selectivity to 1-Propanol, *Energy & Fuels*, 28 (2014) 3345-3351.
- [68] B. Meryemoglu, B. Kaya, S. Irmak, A. Hesenov, O. Erbatur, Comparison of batch aqueous-phase reforming of glycerol and lignocellulosic biomass hydrolysate, *Fuel*, 97 (2012) 241-244.
- [69] A. Vjunov, M.Y. Hu, J. Feng, D.M. Camaioni, D. Mei, J.Z. Hu, C. Zhao, J.A. Lercher, Following solid-acid-catalyzed reactions by MAS NMR spectroscopy in liquid phase--zeolite-catalyzed conversion of cyclohexanol in water, *Angewandte Chemie*, 53 (2014) 479-482.
- [70] Q. Zhang, T. Wang, B. Li, T. Jiang, L. Ma, X. Zhang, Q. Liu, Aqueous phase reforming of sorbitol to bio-gasoline over Ni/HZSM-5 catalysts, *Applied Energy*, 97 (2012) 509-513.
- [71] W. Zhang, B. Wang, J. Yang, P. Rui, N. Fan, W. Liao, X. Shu, Zeolite Fe-MFI as catalysts in the selective liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol, *Catalysis Communications*, 110 (2018) 97-101.
- [72] E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen, *Chemical communications*, 0 (2008) 6011-6012.

- [73] E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 326-333.
- [74] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, C.T. Williams, C. Liang, Hydrogenolysis of glycerol over HY zeolite supported Ru catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 185-192.
- [75] A. Kant, Y. He, A. Jawad, X. Li, F. Rezaei, J.D. Smith, A.A. Rownaghi, Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta, *Chemical Engineering Journal*, 317 (2017) 1-8.
- [76] Y. Li, L. Ma, H. Liu, D. He, Influence of HZSM5 on the activity of Ru catalysts and product selectivity during the hydrogenolysis of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 469 (2014) 45-51.
- [77] L.W. Niu, R.; Yang, H.; Xiang, L.; Jiang, F.; Xiao, G., Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu-MgO/USY catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 2230-2235.
- [78] S. Van de Vyver, E. D'Hondt, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Preparation of Pt on NaY zeolite catalysts for conversion of glycerol into 1,2-propanediol, 175 (2010) 771-774.

