

Raquel Raso Roka

Desarrollo de catalizadores
basados en níquel y su uso en
procesos en fase acuosa a presión
para la valorización de glicerol

Director/es

García Nieto, Lucía
Oliva Alcubierre, Miriam

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN
NÍQUEL Y SU USO EN PROCESOS EN FASE
ACUOSA A PRESIÓN PARA LA VALORIZACIÓN DE
GLICEROL

Autor

Raquel Raso Roka

Director/es

García Nieto, Lucía
Oliva Alcubierre, Miriam

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2024

Tesis Doctoral

DESARROLLO DE CATALIZADORES
BASADOS EN NÍQUEL Y SU USO EN
PROCESOS EN FASE ACUOSA A PRESIÓN
PARA LA VALORIZACIÓN DE GLICEROL

Autor

Raquel Raso Roka

Director/es

García Nieto, Lucía
Oliva Alcubierre, Miriam

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2023

Desarrollo de catalizadores basados en níquel y su
uso en procesos en fase acuosa a presión para la
valorización de glicerol

*Development of nickel-based catalysts and their use in
pressurized aqueous phase processes for glycerol
valorization*

This dissertation is submitted to the Department of Chemical Engineering and Environmental Technologies at the *Universidad de Zaragoza* (Spain) in fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor

Raquel Raso Roka

Zaragoza, 2023

La presente Tesis Doctoral titulada “Desarrollo de catalizadores basados en níquel y su uso en procesos en fase acuosa a presión para la valorización de glicerol” se estructura como un compendio a partir de las siguientes publicaciones:

The present Doctoral Thesis entitled “Development of nickel-based catalysts and their use in pressurized aqueous phase processes for glycerol valorization” is structured based on the following publications:

- I. **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 283 (2021) 119598.
- II. **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Study of Ni/Al-Fe Catalyst Stability in the Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol, *Catalysts*, 10 (2020) 1482.
- III. **R. Raso**, A. Lete, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with in situ generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: effect of the calcination temperature, *RSC Advances*, 13 (2023) 5483-5495.
- IV. **R. Raso**, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts, *Molecules*, 28 (2023) 6695.

La numeración de las publicaciones, anteriormente citadas, coincide con el orden en que se mencionan en esta memoria. Al final de la misma, se puede acceder a la información detallada de ellas.

The numbering of the publications cited above corresponds to the order in which they are mentioned in this dissertation, the detailed information can be consulted at the end of it.

Aunque no se muestra en esta memoria, también se ha trabajado en esta investigación en el desarrollo de catalizadores basados en Pt y su uso en la deshidrogenación no oxidativa de etano a etileno en colaboración con el grupo de Procesos Catalíticos y Materiales (CPM) de la *University of Twente*.

Although not shown in this dissertation, Pt-based catalysts have also been developed and tested in the non-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in this research in collaboration with the Catalytic Processes and Materials (CPM) Group at the University of Twente.

Asimismo, se han presentado resultados de la investigación en diferentes congresos nacionales e internacionales, que constituyen el trabajo de la Tesis Doctoral:

In addition, results of this research have been presented at various national and international congresses which constitute the work of the Doctoral Thesis:

- **R. Raso**, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Biohydrogen production by the aqueous phase reforming of bio-glycerol over Ni/Al-Ca catalysts, *European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2024)*, 6-8th March 2024, Bilbao (Spain). Poster presentation (accepted).
- **R. Raso**, A. Lete, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Production of 1,2-propanediol by the aqueous phase hydrogenolysis of glycerol without external hydrogen addition over Ni/Al₃Fe₁: effect of the calcination temperature, *18th Netherlands Process Technology Symposium (NPS 2023)*, 6-7th July 2023, Enschede (The Netherlands). Oral presentation.
- **R. Raso**, J.P. Haven, L. García, J.A. Faria, J. Arauzo, Ethylene production by ethane dehydrogenation over Pt or Ni-based catalysts, *XXXIX Reunión de la Real Sociedad Española de Química*, 25-29th June 2023, Zaragoza (Spain). Poster presentation.
- **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Conversion of glycerol into value-added products by aqueous phase reforming process using nickel-based catalysts, *XXXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*, 27-30th June 2022, Granada (Spain). Poster presentation.
- **R. Raso**, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Study of the hydrogen production by aqueous phase reforming over Ni-based catalysts, *XI Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A*, 16th June 2022, Zaragoza (Spain). Poster presentation.
- **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol, *European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2022)*, 18-20th May 2022, Madrid (Spain). Poster presentation
- **R. Raso**, A. Lete, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Valorization of glycerol through the aqueous phase hydrogenolysis process to obtain value-added products, *8th International Conference on Energy, Sustainability and Climate Crisis (ESCC 2021)*, 30th August to 1st September 2021, Volos (Grece). Poster presentation.
- **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/AC catalysts, *International Symposium on Functional Biomass-derived Carbon Materials - GreenCarbon 2020*, 9-11th March 2021, Huesca (Spain). Oral presentation.
- **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Obtención de productos de valor añadido mediante la hidrogenólisis de glicerina sin aporte externo de hidrógeno, *IX Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A*, 11th December 2020, Zaragoza (Spain). Oral presentation.

- **R. Raso**, C. Muñoz, J. Fortea, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Valorización de la glicerina (subproducto de biodiésel) mediante el Procesado Acuoso a Presión (PAP): Desarrollo del catalizador y separación de los productos líquidos, *36 Jornadas Nacionales de Ingeniería Química*, 4-6th September 2019, Zaragoza (Spain). Poster presentation.
- **R. Raso**, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Influencia del Fe en el catalizador Ni-Al para la obtención de productos valiosos mediante el procesado acuoso a presión de la glicerina, *Catálisis para el futuro: avances en estructuras, procesos y aplicaciones - Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19)*, 24-26th June 2019, Córdoba (Spain). Poster presentation.
- **R. Raso**, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Valorización de la glicerina mediante el Procesado Acuoso a Presión (PAP): influencia del 25 % de Fe en el catalizador Ni/Al, *VIII Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A*, 6th June 2019, Zaragoza (Spain). Poster presentation.
- **R. Raso**, J. Ruiz, M. Oliva, L. García, J. Arauzo, Glycerol conversion to valuable products by pressure aqueous processing using Ni-Al-Fe catalysts, *27th European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE 2019)*, 27-30th May 2019, Lisbon (Portugal). Poster presentation.

È böyòla
È bönòla

Agradecimientos (*Acknowledgements*)

A la Agencia Estatal de Investigación (Proyectos “CTQ2017-86893-R y PID2020-114985RB-I00”) y el Gobierno de Aragón (Grupo de Investigación Ref. T22_23R), por la financiación recibida para llevar adelante esta investigación. Asimismo, al Campus Iberus Erasmus, por la beca de movilidad.

A mis directoras, la Dra. Lucía García y la Dra. Miriam Oliva, por sus orientaciones, dedicación, confianza, apoyo y experiencia.

Al Prof. Rafael Bilbao y el Prof. Jesús Arauzo, por todas sus ideas y sabios consejos. ¡La experiencia es la clave del éxito!

Al Dr. Jimmy, por la oportunidad de recibirme en su grupo de trabajo de Procesos Catalíticos y Materiales (*University of Twente*) y por toda la ayuda brindada.

A todos los miembros del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), que desde el primer día, me han hecho sentir como en casa, revitalizándome mediante sonrisas, abrazos, momentos de café, ayuda, historias motivadoras, etc. ¡El GPT, es una gran Familia!

A Olga, José Antonio, el Dr. Joaquín Ruiz, el Prof. José Luis Sánchez y la Dra. Zainab Afailal (Zai), por ser de las personas claves de mi *puzzle* llamado “Tesis Doctoral”.

Al Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (CREG), especialmente al Prof. Miguel Menéndez y el Prof. Javier Herguido, por ser mis iniciadores en el mundo de la Catálisis. Además, al Dr. Daniel Zambrano y el Dr. Paul Durán, por los consejos y la cercanía.

A la Dra. Clara Jarauta, por esos “tips” que me diste cuando empecé esta aventura y que han sido de gran ayuda. ¡No podía tener a una mejor antecesora!

A los chicos de TFG (Alex y Edu), por el esfuerzo, trabajo, delicadeza y responsabilidad que habéis demostrado con todo. Alex, contigo experimenté, por primera vez, cómo dirigir a un alumno con su TFG, ahora eres mi compañero de laboratorio y sucesor junto a Fran. ¡Os espera una maravillosa Tesis!

Al personal de la Secretaría del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, en especial a Pilar y Begoña, y a todos los miembros de la Comisión Académica del Programa de Doctorado de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, por el gran trabajo que hacen y por toda la ayuda que nos ofrecen con las tareas administrativas.

Al Instituto de Carboquímica, los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza y el Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto Universitario de Investigación Mixto de Nanociencia y Materiales de Aragón, por los análisis realizados.

A las chicas con las que disfrutamos de compartir despacho, Zai, Afri y Ari, por todos esos momentos de charlas, abrazos, risas y consejos.

A los DPurines, por los momentos de debates e ideas novedosas. Con vosotros he compartido emprendimiento y ciencia.

A los “Chiquillos GPT”, en especial a Iris, Afri, Vic y Pedro, por esos momentos de café y comidas, ya sea en la nave 1 o en el despacho de Pedro (en aquellos tiempos).

In addition, I have had the pleasure of meeting extraordinary people during my stay in The Netherlands: Jord, Lola, Fernando, Mira, Tunca, Rem, Suman, Preethi, Xinming, etc. I never felt alone!

A mis amigos que la IQca me ha regalado: Cris, Carmecita, José, Bea e Isa, por vuestro cariño, cercanía y apoyo en todos estos años.

A mis amigos de toda la vida y los que he conocido durante mi estancia en Zaragoza fuera del ámbito Universitario, en especial a Djassel, Semi, Juany, Cipri, Ole, Richard, Montse, Isa y Flor, por estar siempre en las buenas y en las malas. ¡Ni la distancia ha sido una barrera!

A mis “mamis” que el destino me ha regalado: Bëriba, Pilu, Natalia, Carmen y MariBeni, por los consejos, apoyo incondicional y cariño. ¡Cada una me ha aportado un valor añadido a mi vida en estos años!

È até wëla é riókó ró wíáeri lë rihólè lö le pëi, rè è lò rihuerñ rè Raso lë Roka, n hörá m puría basa `ò bá nò. È lò baièrñ, èbò wëla élakò á nò, è rihólè rá nò lö wíáeri wá nò è tyé m perí é lèlò ké até á nò wëla, a basa `òrñ amma balá puèlò á nò. È Prof. Bolekia lë Bësákko biá Rihólè, lö le poeri ebéló èè, èbò wëla ó wë'íána, ò wiaeri lëlakò, èaté wëla ná è bilaba biáó lëtyö aó lè palo ríbèla. Pottó pottó.

Mbara, akeva eboolo na tina na eyè ima esiepí e emeno a mé. Mboy a mé, mumu a mé, epunduma a mé, etc. Akeva na itaya dya ngue upesa a dyanga (Diallo na Manga). Na tandi Anyambe akeva na tina naa eyè e emeno meni, e pulendi naa pepa a nganga meni eyè tejo a ve, na itondi dya ve mba dyombeche ima tima, akeva moto a mé, itondi á emeno a mé. Akeva na ngudi e taya ve e taka ngüe, na koti a ve, na iika a ve. Kuanga begombe bye luka ngüe na cheche e vaba.

A Yani, Ma Puce, Chibe, Jeison, Sorpre, Chuchu, Rachel, Tati, Membila y a todas aquellas personas que me han apoyado y animado a seguir adelante en los momentos difíciles. ¡La lista es larga y me siento afortunada!

¡A todos, muchas gracias!

*Gracias | Potöo | Akeva | Tenki | Jaraama | Akiba | Thank you | Grazie |
Bedankje | Danke | Merci | Obrigado | Dhanyavad | Teşekkür ederim | 谢谢 | Dua*

Rihólè

Acrónimos y abreviaturas (*Acronyms and abbreviations*)

| | |
|------------------|--|
| 1,2-PDO | 1,2-propanodiol (<i>1,2-propanediol</i>) |
| ACU | Aceites de cocina usados |
| APH | Hidrogenólisis en fase acuosa (<i>Aqueous phase hydrogenolysis</i>) |
| APR | Reformado en fase acuosa (<i>Aqueous phase reforming</i>) |
| Cols. | Colaboradores |
| CPM | Grupo de Procesos Catalíticos y Materiales (<i>Catalytic Processes and Materials Group</i>) |
| CREG | Grupo de Catálisis e Ingeniería de Reactores (<i>Catalysis and Reactor Engineering Group</i>) |
| CSIC | Consejo Superior de Investigaciones Científicas |
| CTH | Hidrogenólisis por transferencia catalítica (<i>Catalytic transfer hydrogenolysis</i>) |
| Dp | Diámetro de partícula |
| dp | Diámetro de poro |
| DTBE | <i>Di-tert-butyl ether</i> |
| ETBE | <i>Ethy tertiary butyl ether</i> |
| FCC | <i>Food Chemical Codex</i> |
| FESEM | Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>Field emission scanning electron microscopy</i>) |
| FT | <i>Fischer-Tropsch</i> |
| GPT | Grupo de Procesos Termoquímicos |
| I3A | Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón |
| ICB | Instituto de Carboquímica |
| ICP-OES | Espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>) |
| INMA | Instituto Universitario de Investigación Mixto de Nanociencia y Materiales de Aragón |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| JCPDS | <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> |
| MONG | Compuestos orgánicos que no son glicerol (<i>Matter organic non-glycerol</i>) |
| MTBE | <i>Methyl tert-butyl ether</i> |
| PAP | Procesos en fase acuosa a presión (<i>Pressurized aqueous phase processes</i>) |
| PLA | <i>Polylactic acid</i> |
| PYMES | Pequeñas y medianas empresas |
| SAI | Servicio de Apoyo a la Investigación |
| S _{BET} | Superficie específica |
| SR | Reformado en fase vapor (<i>Steam reforming</i>) |

| | |
|---------------------|---|
| STEM | Microscopía electrónica de transmisión (<i>Scanning transmission electron microscopy</i>) |
| T _{cal} | Temperatura de calcinación |
| TGA | Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric analysis</i>) |
| TPD-CO ₂ | Desorción de CO ₂ a temperatura programada (<i>Temperature-programmed desorption of CO₂</i>) |
| TPD-NH ₃ | Desorción de NH ₃ a temperatura programada (<i>Temperature-programmed desorption of NH₃</i>) |
| TPR-H ₂ | Reducción a temperatura programada (<i>Temperature-programmed reduction</i>) |
| TTBG | <i>Tri-tert-butyl ether of glycerol</i> |
| USP | <i>United States Pharmacopeia</i> |
| v _p | Volumen de poro |
| WGS | <i>Water-gas-shift</i> |
| XRD | Difracción de rayos-X (<i>X-ray diffraction</i>) |

ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | <i>Introducción y objetivos (Introduction and objectives)</i> | 5 |
| 1.1 | Introducción | 5 |
| 1.2 | Objetivos | 7 |
| 1.3 | Bibliografía..... | 9 |
| 2 | <i>Antecedentes (State of art)</i> | 17 |
| 2.1 | Crecimiento del uso de energías renovables: biorrefinería | 17 |
| 2.2 | Biodiésel..... | 22 |
| 2.2.1 | Producción de biodiésel mediante la transesterificación de triglicéridos..... | 24 |
| 2.3 | Glicerol (subproducto de biodiésel) | 28 |
| 2.3.1 | Refinado del glicerol crudo..... | 29 |
| 2.3.2 | Aplicaciones y conversión de glicerol | 31 |
| 2.4 | Valorización de glicerol mediante procesos catalíticos | 34 |
| 2.4.1 | Fabricación de 1,2-PDO mediante el proceso de hidrogenólisis en fase acuosa (APH) de glicerol sin aporte externo de H ₂ | 34 |
| 2.4.2 | Producción de H ₂ a partir del reformado en fase acuosa (APR) de glicerol | 42 |
| 2.4.3 | Catalizadores basados en Ni | 46 |
| 2.5 | Bibliografía..... | 52 |
| 3 | <i>Metodología experimental (Experimental methodology)</i> | 71 |
| 3.1 | Síntesis y caracterización de catalizadores..... | 71 |
| 3.1.1 | Preparación de catalizadores..... | 71 |
| 3.1.1.1 | Catalizadores Ni/Al..... | 73 |
| 3.1.1.2 | Catalizadores Ni/Al-Fe | 74 |
| 3.1.1.3 | Catalizadores Ni/Al-Ca..... | 76 |
| 3.1.2 | Técnicas de caracterización | 77 |
| 3.1.2.1 | Espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) | 78 |
| 3.1.2.2 | Fisiorción de N ₂ | 78 |
| 3.1.2.3 | Difracción de rayos X (XRD) | 80 |
| 3.1.2.4 | Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) | 81 |
| 3.1.2.5 | Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃) | 82 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.1.2.6 | Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD-CO ₂)..... | 82 |
| 3.1.2.7 | Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)..... | 83 |
| 3.1.2.8 | Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) | 83 |
| 3.1.2.9 | Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 84 |
| 3.1.2.10 | Análisis elemental (CHN)..... | 84 |
| 3.2 | Obtención y purificación de glicerol crudo..... | 86 |
| 3.2.1 | Producción de biodiésel y obtención de glicerol como subproducto | 86 |
| 3.2.2 | Purificación de glicerol crudo..... | 87 |
| 3.3 | Instalación experimental | 90 |
| 3.3.1 | Descripción de la instalación | 90 |
| 3.3.2 | Metodología para la realización de los experimentos | 91 |
| 3.4 | Bibliografía..... | 95 |
| 4 | <i>Resultados y discusión (Results and discussion).....</i> | 101 |
| 4.1 | Proceso de hidrogenólisis en fase acuosa (APH) de glicerol sin aporte externo de H ₂ | 101 |
| 4.1.1 | Efecto de la cantidad de Fe (Al/Fe) en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol..... | 101 |
| 4.1.1.1 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe frescos | 102 |
| 4.1.1.2 | Actividad catalítica | 106 |
| 4.1.1.3 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe usados | 109 |
| 4.1.2 | Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante el APH de glicerol..... | 115 |
| 4.1.2.1 | Actividad catalítica | 115 |
| 4.1.2.2 | Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ | 117 |
| 4.1.3 | Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ | 120 |
| 4.1.3.1 | Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ fresco | 121 |
| 4.1.3.2 | Actividad catalítica | 124 |
| 4.1.3.3 | Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ usado..... | 127 |
| 4.2 | Proceso de reformado en fase acuosa (APR) de glicerol | 132 |
| 4.2.1 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca frescos..... | 132 |
| 4.2.2 | APR de glicerol puro | 138 |
| 4.2.2.1 | Actividad catalítica | 138 |
| 4.2.2.2 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca usados | 140 |
| 4.2.3 | APR de glicerol crudo refinado | 143 |
| 4.2.3.1 | Actividad catalítica | 143 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.3.2 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca usados | 144 |
| 4.2.4 | Estudio del efecto de la alimentación | 146 |
| 4.3 | Bibliografía..... | 148 |
| 5 | <i>Resumen y conclusiones (Summary and conclusions).....</i> | 157 |
| 5.1 | Resumen del trabajo | 157 |
| 5.2 | Conclusiones | 162 |
| 5.2.1 | Efecto de la cantidad de Fe (relación molar Al/Fe) en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol sin aporte externo de H ₂ | 162 |
| 5.2.2 | Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante el APH de glicerol sin adición externa de H ₂ | 162 |
| 5.2.3 | Influencia de la temperatura de calcinación en el catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante el APH de glicerol sin adicionar H ₂ externo..... | 163 |
| 5.2.4 | Efecto de la adición de Ca en los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol (puro o crudo refinado)..... | 164 |
| 5.2.5 | Influencia de la temperatura de calcinación en los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol (puro o crudo refinado) | 165 |
| 5.2.6 | Conclusión general | 165 |
| 6 | <i>Summary, objectives, and conclusions</i> | 171 |
| 6.1 | Summary | 171 |
| 6.2 | Objectives..... | 176 |
| 6.3 | Conclusions | 178 |
| 6.3.1 | Effect of the amount of Fe (molar ratio of Al/Fe) on the Ni/Al-Fe catalysts during the APH of glycerol without external H ₂ addition..... | 178 |
| 6.3.2 | Study of the stability/reuse of the Ni/Al ₃ Fe ₁ catalyst during the APH of glycerol without external H ₂ addition | 178 |
| 6.3.3 | Influence of calcination temperature on the Ni/Al ₃ Fe ₁ catalyst during the APH of glycerol without external H ₂ addition | 179 |
| 6.3.4 | Effect of Ca addition on Ni/Al-Ca catalysts during APR of glycerol (pure or refined crude)..... | 180 |
| 6.3.5 | Influence of calcination temperature on Ni/Al-Ca catalysts during APR of glycerol (pure or refined crude) | 181 |
| 6.3.6 | General conclusion | 181 |

ÍNDICE GENERAL DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. <i>La Química en la vida cotidiana. Extraído del trabajo de Marion y cols. [3].</i> | 17 |
| Figura 2.2. <i>Esquema comparativo de una refinería de petróleo (izquierda) y una biorrefinería (derecha). Adaptado del trabajo de Hülsey [14].</i> | 19 |
| Figura 2.3. <i>Producción global de biodiésel en el año 2019. Evolución de la producción mundial de biodiésel (2010-2027). Extraído de las referencias [32, 33].</i> | 23 |
| Figura 2.4. <i>Materias primas para la producción de biodiésel. Extraído del trabajo de Gardy y cols. [22].</i> | 24 |
| Figura 2.5. <i>Proceso de transesterificación de triglicéridos con alcohol para formar ésteres (biodiésel) y glicerol.</i> | 25 |
| Figura 2.6. <i>Ciclo de biodiésel.</i> | 27 |
| Figura 2.7. <i>Proceso de purificación de glicerol crudo (subproducto de la producción de biodiésel). Adaptado de las referencias [27, 29, 47].</i> | 31 |
| Figura 2.8. <i>Aplicaciones tradicionales del glicerol. Adaptado de las referencias [30, 46].</i> | 32 |
| Figura 2.9. <i>Conversión de glicerol a productos de valor añadido. Adaptado de las referencias [31, 66].</i> | 33 |
| Figura 2.10. <i>Rutas de reacción propuestas para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO. [M] corresponde a centros metálicos. Extraído del trabajo de Mane y cols. [67].</i> | 35 |
| Figura 2.11. <i>Mecanismo general de reacción propuesto para la hidrogenólisis de glicerol usando alcoholes como moléculas donoras de H₂. Los centros ácidos son las A, los centros metálicos son las M y las especies H son las H. Extraído del trabajo de Mane y cols. [67]</i> | 37 |
| Figura 2.12. <i>Mecanismo propuesto para la conversión de glicerol a 1,2-PDO. Extraído del trabajo de Dasari y cols. [88].</i> | 38 |
| Figura 2.13. <i>Posible mecanismo de reacción de la conversión de glicerol a etilenglicol. [M] corresponde a centros metálicos. Adaptado del trabajo de Pandya y cols. [105].</i> | 39 |
| Figura 2.14. <i>Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR utilizando catalizadores Ni/Al₂O₃. (A) Deshidrogenación seguida de hidrogenación; (B) Deshidratación y (C) Deshidrogenación seguida de descarbonilación de glicerol. Extraído del trabajo de Pandya y cols. [105].</i> | 41 |
| Figura 2.15. <i>Trabajos publicados entre el año 2002 y actualmente (año 2023) que contienen 'reformado de glicerol' en su resumen, palabras claves y título. Adaptado de la fuente: Scopus [128].</i> | 43 |
| Figura 2.16. <i>Mecanismo propuesto para la producción de gases durante el APR de glicerol. Extraído del trabajo de Guo y cols. [4].</i> | 46 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.1. Relación entre la concentración de iones metálicos y el pH al que se produce la precipitación a 25 °C cuando se utiliza un hidróxido como precipitante. Extraído del trabajo de Correa y cols. [3]. | 72 |
| Figura 3.2. Esquema del procedimiento de síntesis de los catalizadores Ni/Al. | 73 |
| Figura 3.3. Diferentes imágenes de los catalizadores Ni/Al durante la síntesis. | 74 |
| Figura 3.4. Imagen de la disolución gelatinosa formada durante la síntesis de los catalizadores Ni/Al-Fe. | 75 |
| Figura 3.5. Diferentes imágenes del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante su síntesis. | 76 |
| Figura 3.6. Esquema del proceso de síntesis de los catalizadores Ni/AlCa. | 76 |
| Figura 3.7. Diferentes imágenes de los catalizadores Ni/AlCa durante el proceso de síntesis. | 77 |
| Figura 3.8. Clasificación de las isoterms según la IUPAC. Extraído del trabajo de Téllez [12]. | 79 |
| Figura 3.9. Ciclo de histéresis según la clasificación de la IUPAC. Extraído del trabajo de Sing y cols. [13]. | 80 |
| Figura 3.10. Imagen del proceso de obtención de biodiésel. | 86 |
| Figura 3.11. Imagen del proceso de separación del biodiésel y glicerol crudo. La fase superior es biodiésel y la fase inferior es glicerol crudo. | 87 |
| Figura 3.12. Esquema del proceso de purificación de glicerol crudo. | 87 |
| Figura 3.13. Imagen de la etapa de eliminación del exceso de metanol y trazas de agua. | 88 |
| Figura 3.14. Esquema de la planta experimental. | 90 |
| Figura 3.15. Imagen de la instalación. | 91 |
| Figura 3.16. Imagen de las diferentes alimentaciones a la izquierda glicerol puro y a la derecha glicerol crudo refinado. | 92 |
| Figura 4.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados. | 103 |
| Figura 4.2. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados. | 104 |
| Figura 4.3. Estudio del efecto de la cantidad de Fe en los catalizadores Ni/Al-Fe: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos ($YC_{\text{líquidos}}$). | 107 |
| Figura 4.4. Estudio del efecto de la cantidad de Fe en los catalizadores Ni/Al-Fe: selectividad de carbono a líquidos de los catalizadores Ni/Al-Fe. Otros: metanol, etanol y ácido acético. | 108 |
| Figura 4.5. Posibles rutas durante la valorización de glicerol a productos estudiados en este trabajo. | 108 |
| Figura 4.6. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al-Fe usados. | 109 |
| Figura 4.7. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Fe usados. | 111 |
| Figura 4.8. Imágenes FESEM de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados y usados. | 113 |
| Figura 4.9. Imágenes FESEM del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ calcinado y reducido. | 114 |
| Figura 4.10. Estudio de estabilidad del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ : conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos ($YC_{\text{líquidos}}$). | 115 |
| Figura 4.11. Estudio de estabilidad del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ : selectividad de carbono a líquidos. | 116 |
| Figura 4.12. Estudio de estabilidad del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ : metal lixiviado. | 117 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.13. Difractogramas XRD del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ | 118 |
| Figura 4.14. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ | 119 |
| Figura 4.15. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ calcinados. | 121 |
| Figura 4.16. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ calcinados. | 122 |
| Figura 4.17. Estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ : conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases ($Y_{C_{\text{gases}}}$) y a líquidos ($Y_{C_{\text{líquidos}}}$). | 125 |
| Figura 4.18. Estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ : selectividad de carbono a líquidos. | 126 |
| Figura 4.19. Estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ : metal lixiviado. | 126 |
| Figura 4.20. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ usados. | 127 |
| Figura 4.21. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ usados. | 129 |
| Figura 4.22. Curvas TGA de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ usados. | 130 |
| Figura 4.23. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados. | 133 |
| Figura 4.24. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados. | 134 |
| Figura 4.25. Imágenes FESEM de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados. | 138 |
| Figura 4.26. APR de glicerol puro: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases ($Y_{C_{\text{gases}}}$) y a líquidos ($Y_{C_{\text{líquidos}}}$). | 139 |
| Figura 4.27. APR de glicerol puro: rendimiento a H ₂ | 140 |
| Figura 4.28. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol puro como alimentación. | 141 |
| Figura 4.29. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol puro como alimentación. | 142 |
| Figura 4.30. APR de glicerol crudo refinado: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases ($Y_{C_{\text{gases}}}$) y a líquidos ($Y_{C_{\text{líquidos}}}$). | 143 |
| Figura 4.31. APR de glicerol crudo refinado: rendimiento a H ₂ | 144 |
| Figura 4.32. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol crudo refinado como alimentación. | 145 |
| Figura 4.33. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol crudo refinado como alimentación. | 146 |
| Figura 5.1. Posibles rutas durante la producción de líquidos a partir de glicerol mediante los PAP. ... | 158 |
| Figura 5.2. Diagrama general de la conversión de glicerol a productos de valor añadido. F_{OA} = tipo de alimentación, T_{cal} = temperatura de calcinación y t_{reac} = tiempo de reacción. | 161 |
| Figure 6.1. Possible pathways for the liquid production from glycerol through the PAP. | 172 |
| Figure 6.2. General diagram of the glycerol conversion into value-added products. F_{OA} = type of feedstock, T_{cal} = calcination temperature, and t_{reac} = reaction time. | 175 |

ÍNDICE GENERAL DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 2.1. Clasificación de los biocombustibles y su impacto socioeconómico. Extraído de las referencias [15, 19]..... | 20 |
| Tabla 2.2. Rendimiento (Rdto.) de biodiésel en función del aceite vegetal y el tipo de catalizador usando metanol como alcohol. Extraído de las referencias [23, 37]..... | 26 |
| Tabla 2.3. Propiedades físicas del glicerol. Extraído de las referencias [27, 34]..... | 29 |
| Tabla 2.4. Trabajos de investigación en hidrogenólisis convencional de glicerol..... | 35 |
| Tabla 2.5. Trabajos de investigación en hidrogenólisis de glicerol usando moléculas donoras de H ₂ | 38 |
| Tabla 2.6. Trabajos de investigación en hidrogenólisis de glicerol con H ₂ generado in situ mediante APR..... | 41 |
| Tabla 2.7. Trabajos de investigación en reformado en fase acuosa de glicerol..... | 46 |
| Tabla 3.1. Programa de temperatura para la calcinación..... | 74 |
| Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas del glicerol crudo y refinado..... | 89 |
| Tabla 4.1. Composición química de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados..... | 102 |
| Tabla 4.2. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados..... | 102 |
| Tabla 4.3. Resultados TPR-H ₂ de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados..... | 105 |
| Tabla 4.4. Resultados TPD-NH ₃ de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados..... | 106 |
| Tabla 4.5. Propiedades texturales y tamaño cristalita de metal y de boehmita de los catalizadores Ni/Al-Fe usados..... | 110 |
| Tabla 4.6. Análisis elemental (CHN) de los catalizadores Ni/Al-Fe usados..... | 114 |
| Tabla 4.7. Propiedades texturales del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ fresco y usado. Tamaño de cristalita de FeNi ₃ y boehmita de los catalizadores usados..... | 120 |
| Tabla 4.8. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ calcinados..... | 122 |
| Tabla 4.9. Resultados de TPR-H ₂ de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ calcinados..... | 123 |
| Tabla 4.10. Resultados TPD-NH ₃ de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ reducidos..... | 124 |
| Tabla 4.11. Propiedades texturales y tamaño cristalita de metal y de boehmita de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ usados..... | 128 |
| Tabla 4.12. Análisis elemental (CHN) de los catalizadores Ni/Al ₃ Fe ₁ usados..... | 131 |
| Tabla 4.13. Composición química de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados..... | 132 |
| Tabla 4.14. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados..... | 133 |
| Tabla 4.15. Resultados de TPR-H ₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados..... | 135 |
| Tabla 4.16. Resultados TPD-NH ₃ de los catalizadores Ni/Al-Ca reducidos..... | 136 |
| Tabla 4.17. Resultados TPD-CO ₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca reducidos..... | 137 |
| Tabla 4.18. Composición de gas (% vol., libre de H ₂ O y N ₂) usando glicerol puro como alimentación..... | 140 |
| Tabla 4.19. Propiedades texturales y el tamaño de cristalita de Ni y boehmita de los catalizadores Ni/Al-Ca usados con glicerol puro como alimentación..... | 141 |

| | |
|--|------------|
| Tabla 4.20. <i>Composición de gas (% vol., libre de H₂O y N₂) usando glicerol crudo refinado como alimentación.....</i> | <i>144</i> |
| Tabla 4.21. <i>Propiedades texturales y el tamaño de cristalita de Ni y boehmita de los catalizadores Ni/Al-Ca usados con glicerol crudo refinado como alimentación.</i> | <i>145</i> |

Capítulo 1 (*Chapter 1*)

Introducción y objetivos (*Introduction and objectives*)

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | | |
|------------|---------------------------|----------|
| 1.1 | Introducción..... | 5 |
| 1.2 | Objetivos | 7 |
| 1.3 | Bibliografía | 9 |

1 Introducción y objetivos

En este capítulo se exponen una introducción general del trabajo y los objetivos marcados para su elaboración.

1.1 Introducción

Este trabajo se ha desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) que pertenece al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, en el marco de dos proyectos de investigación: (1) “Avances hacia la comercialización de procesos acuosos a presión (PAP) de glicerina” (Proyecto CTQ2017-86893-R) y (2) “Combustible de aviación sostenible a partir de glicerina y residuos sólidos urbanos” (Proyecto PID2020-114985RB-100), financiados por la Agencia Estatal de Investigación.

El GPT, cuyo origen se remonta a 1983, está reconocido por el Gobierno de Aragón como grupo de investigación de excelencia (T22_23R). Dicho grupo lleva a cabo trabajos de investigación diferenciados en dos grandes líneas: (1) producción de bioproductos y biocombustibles a partir de biomasa y residuos [1-13] y (2) conversión de combustibles y minimización de emisiones [14-22]. Actualmente, el GPT cuenta con más de 370 publicaciones [23].

Dentro de la línea de investigación de producción de biocombustibles a partir de biomasa y residuos, se encuentra el biodiésel. Se han desarrollado diversos trabajos que incluyen la producción del biocombustible y la síntesis de antioxidantes para la mejora de sus propiedades [24-26], además, de la conversión de glicerol (subproducto de la producción de biodiésel) en productos de valor añadido [27-31] con el fin de incrementar la economía del biocombustible.

En este contexto, el presente trabajo se centra en la valorización de glicerol a productos de valor añadido. Por cada 10 toneladas de biodiésel producido se genera 1 tonelada de glicerol (10 % de la producción) como subproducto, por lo que, con el incremento de la producción del biocombustible se genera un excedente del subproducto que podría afectar negativamente su economía [32, 33]. Aunque el glicerol se puede usar en una gran variedad de aplicaciones, el refinarlo en alto grado es muy costoso para las PYMES (pequeñas y medianas empresas) dedicadas a la producción de biodiésel, ya que generalmente, la pureza del glicerol crudo oscila entre 40 y 70 % [34], por tanto, es interesante la búsqueda de alternativas para su conversión en procesos que no necesiten el uso de un glicerol de alto grado de pureza. De esta manera, se conseguiría implementar un valor añadido a la economía y viabilidad de biodiésel, especialmente para las PYMES.

En Aragón, concretamente en Altorricón (Huesca), se encuentra la empresa BIOARAG que se dedica a la producción de biodiésel con una capacidad máxima de 100.000 toneladas/año [35].

El aprovechamiento del glicerol presenta ventajas, por un lado, los beneficios de su valorización contribuyen a que la producción de biodiésel sea más competitiva y, por otro lado, se evita la generación acumulada de un residuo y su necesario tratamiento. De aquí

que la motivación de este trabajo es dar salida a este subproducto generando productos de amplio espectro para la industria química básica. En este contexto de biorrefinería, se propone la conversión de glicerol en hidrógeno y/o 1,2-propanodiol mediante procesos en fase acuosa a presión (PAP) como el reformado (APR, *aqueous phase reforming*) y la hidrogenólisis con H₂ generado in situ mediante APR (en adelante APH, *aqueous phase hydrogenolysis*), respectivamente. Por tanto, dicha conversión contribuiría tanto a la reducción de los problemas medioambientales como a la expansión y viabilidad económica de la biorrefinería. Generalmente, dichos procesos se llevan a cabo a presiones moderadas alrededor de 35 bar y a temperaturas relativamente bajas en torno a 227 °C [27, 36, 37]. El glicerol se considera un compuesto clave para estos procesos ya que contiene enlaces C-O, C-C, C-H y O-H en su estructura [32].

La producción de 1,2-PDO mediante el APH de glicerol sin aporte externo de H₂, hace de este proceso más seguro y económico que la hidrogenólisis convencional que requiere de su aporte. Además, se obtiene un producto de base “*eco-friendly*” al no usar un H₂ que, por lo general, sería de origen fósil [38]. El 1,2-PDO es un producto versátil con diversas aplicaciones, por ejemplo, se puede usar en resinas de poliéster insaturado, detergentes líquidos, cosméticos y fluidos funcionales, entre otras [39].

La producción de H₂ renovable mediante el APR de glicerol es un método prometedor para la producción de un vector energético a partir de un subproducto de la industria de biodiésel. Además, es un proceso desde el punto de vista energético más eficiente que el proceso de reformado en fase vapor [40]. El H₂ tiene una amplia gama de aplicaciones como materia química y/o energética que incluye su uso en las industrias farmacéuticas, de fertilizantes y alimentaria, entre otras [41].

Dichos procesos son catalíticos, por lo que el catalizador ejerce un papel fundamental durante la reacción. Diversos estudios [27, 37, 42-48] llevados a cabo sobre el desarrollo de catalizadores usados durante los PAP han identificado que el método de preparación (coprecipitación, impregnación y sol-gel, entre otros), el tamaño de la cristalita de la fase activa, la combinación de metal activo, promotor, soporte, temperatura de calcinación junto con las condiciones de operación influyen decisivamente sobre el comportamiento del catalizador y, por consiguiente, en la conversión de glicerol y distribución de productos. Por tanto, el reto de este trabajo es el desarrollo de catalizadores estables y selectivos hacia los productos de interés (1,2-PDO y/o H₂) para la conversión de glicerol mediante PAP.

1.2 Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo general el desarrollo de catalizadores estables para los procesos en fase acuosa a presión (APH sin aporte externo de H₂ y APR) de glicerol y, a su vez, selectivos hacia la producción de 1,2-PDO y/o H₂. Previa a la preparación de los catalizadores, se lleva a cabo una revisión de la bibliografía existente con el fin de conocer los mejores sistemas catalíticos (tipos de catalizadores y el método de preparación adecuado) para los procesos y, después, se plantean innovaciones sobre los sistemas catalíticos seleccionados. Para dicha selección, se tiene especial atención a los costes de los metales, la estabilidad del catalizador y, así como a su rendimiento catalítico entre otros aspectos. Tras ello, el presente trabajo se centra en la síntesis de diferentes series de catalizadores (Ni/Al-Fe y Ni/Al-Ca) para sus usos en los PAP de glicerol en un sistema continuo que resulta útil para una producción industrial.

Para cumplir con el objetivo general, se han trazado los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar la influencia de adicionar Fe o Ca en los catalizadores Ni/Al, tanto sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores como en los procesos en fase acuosa a presión.
- Analizar el efecto de la temperatura de calcinación durante la síntesis de los catalizadores y conocer su influencia tanto sobre las propiedades de los catalizadores como en la selectividad hacia los productos deseados.
- Considerar la estabilidad/reutilización de un catalizador.
- Conocer las diferencias entre alimentar glicerol puro y glicerol derivado de la producción de biodiésel.

Todos los catalizadores preparados de las diferentes series (Ni/Al-Fe y Ni/Al-Ca) fueron analizados antes y después de los procesos en fase acuosa a presión mediante distintas técnicas de caracterización. Las técnicas empleadas fueron espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo, fisisorción de N₂, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, desorción a temperatura programada y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, entre otras, con el fin de obtener una información detallada de sus propiedades fisicoquímicas.

Desde nuestro conocimiento, las propiedades y el rendimiento de estos catalizadores (Ni/Al-Fe y Ni/Al-Ca) para tanto el APH de glicerol con y sin adición externa de H₂ como para el APR de glicerol aún no se han investigado. Sin embargo, la introducción de Fe o Ca en el catalizador Ni/Al₂O₃ ha sido estudiada en otros procesos como reformado en fase vapor de glicerol o etanol e hidrogenación de CO, entre otros [49-53].

Este trabajo se ha estructurado en 6 capítulos diferentes, y al final de cada uno aparece su respectiva bibliografía consultada. El desarrollo de los objetivos parciales constituye la parte principal de esta memoria. Después de este capítulo de introducción y objetivos, el capítulo 2 detalla una revisión bibliográfica del estado de arte de este trabajo que incluye el concepto de biorrefinería, la producción de biodiésel, la valorización y

purificación de glicerol, así como los procesos en fase acuosa utilizados para la conversión de glicerol a 1,2-PDO y/o H₂.

El capítulo 3 describe la metodología experimental seguida para la preparación y caracterización de los catalizadores, la obtención y purificación de glicerol (subproducto de biodiésel) a escala de laboratorio y la descripción de la instalación experimental y la realización de los experimentos de los procesos en fase acuosa a presión de glicerol.

En el capítulo 4 se recogen todos los resultados obtenidos y discusión del desarrollo de los procesos de glicerol estudiados en este trabajo (APH sin adición externa de H₂ y APR) utilizando las diferentes series de catalizadores. A su vez, se detallan los resultados de caracterización de los catalizadores tanto frescos como usados.

El capítulo 5 incluye el resumen de la memoria, así como las conclusiones del trabajo realizado por bloques en función de los objetivos parciales, y terminando dicho capítulo con una conclusión general.

Para cumplir con uno de los requisitos mínimos establecidos por la Universidad de Zaragoza para optar al grado de Doctor con Mención Internacional, en el capítulo 6 se exponen el resumen, los objetivos y las conclusiones del trabajo traducidos al inglés. Además, este trabajo cuenta con la colaboración del Grupo de Procesos Catalíticos y Materiales (CPM, *Catalytic Processes and Materials Group*) de la *University of Twente* para profundizar en el estudio de diferentes métodos de preparación y técnicas de caracterización de los catalizadores.

1.3 Bibliografía

- [1] R. Bilbao, J.F. Mastral, M.E. Aldea, J. Ceamanos, Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39 (1997) 53-64.
- [2] L. Garcia, 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.
- [3] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (2007) 112-120.
- [4] J.L. Sánchez, G. Gea, A. Gonzalo, R. Bilbao, J. Arauzo, Kinetic study of the thermal degradation of alkaline straw black liquor in nitrogen atmosphere, *Chemical Engineering Journal*, 104 (2004) 1-6.
- [5] 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 (2012) 1-12.
- [6] A. Valiente, J.A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Bioenergy II: Hydrogen Production by Aqueous-Phase Reforming, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 (2010) 229-238.
- [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 (2013) 433-444.
- [8] J.J. Manyà, F. García-Ceballos, M. Azuara, N. Latorre, C. Royo, Pyrolysis and char reactivity of a poor-quality refuse-derived fuel (RDF) from municipal solid waste, *Fuel Processing Technology*, 140 (2015) 276-284.
- [9] M. Atienza-Martínez, I. Rubio, I. Fonts, J. Ceamanos, G. Gea, Effect of torrefaction on the catalytic post-treatment of sewage sludge pyrolysis vapors using γ -Al₂O₃, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 264-274.
- [10] J. Abrego, M. Atienza-Martínez, F. Plou, J. Arauzo, Heat requirement for fixed bed pyrolysis of beechwood chips, *Energy*, 178 (2019) 145-157.
- [11] C. Di Stasi, S. Renda, G. Greco, B. González, V. Palma, J.J. Manyà, Wheat-Straw-Derived Activated Biochar as a Renewable Support of Ni-CeO₂ Catalysts for CO₂ Methanation, *Sustainability*, 13 (2021) 8939.
- [12] Z. Afailal, N. Gil-Lalaguna, M.T. Torrijos, A. Gonzalo, J. Arauzo, J.L. Sánchez, Antioxidant Additives Produced from Argan Shell Lignin Depolymerization, *Energy & Fuels*, 35 (2021) 17149-17166.

- [13] G. Greco, R.L.S. Canevesi, C. Di Stasi, A. Celzard, V. Fierro, J.J. Manyà, Biomass-derived carbons physically activated in one or two steps for CH₄/CO₂ separation, *Renewable Energy*, 191 (2022) 122-133.
- [14] M.U. Alzueta, J. Giménez-López, V.D. Mercader, R. Bilbao, Conversion of NH₃ and NH₃-NO mixtures in a CO₂ atmosphere. A parametric study, *Fuel*, 327 (2022) 125133.
- [15] L. Marrodán, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, High-Pressure Study of Methyl Formate Oxidation and Its Interaction with NO, *Energy & Fuels*, 28 (2014) 6107-6115.
- [16] J.M. Colom-Díaz, M. Abián, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Influence of pressure on H₂S oxidation. Experiments and kinetic modeling, *Fuel*, 258 (2019) 116145.
- [17] R. Bilbao, A. Millera, M.U. Alzueta, Influence of the Temperature and Oxygen Concentration on NO_x Reduction In The Natural Gas Reburning Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 2846-2852.
- [18] L. Marrodán, A.J. Arnal, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, The inhibiting effect of NO addition on dimethyl ether high-pressure oxidation, *Combustion and Flame*, 197 (2018) 1-10.
- [19] K. Alexandrino, C. Baena, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, 2-methylfuran pyrolysis: Gas-phase modelling and soot formation, *Combustion and Flame*, 188 (2018) 376-387.
- [20] M. Abián, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Effect of CO₂ atmosphere and presence of NO_x (NO and NO₂) on the moist oxidation of CO, *Fuel*, 236 (2019) 615-621.
- [21] I. Adánez-Rubio, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Effect of H₂S on the S-PAH formation during ethylene pyrolysis, *Fuel*, 276 (2020) 118033.
- [22] J.M. Colom-Díaz, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, New results of H₂S oxidation at high pressures. Experiments and kinetic modeling, *Fuel*, 285 (2021) 119261.
- [23] Líneas de investigación, GPT-I3A Research Group. En línea: <https://gpt.i3a.es> (Consulta: 20/09/2023).
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] J.M. Lavoie, T. Ghislain, E. Bahl, J. Arauzo, A. Gonzalo, N. Gil-Lalaguna, J.L. Sánchez, Renewable antioxidant additive for biodiesel obtained from black liquor, *Fuel*, 254 (2019) 115689.
- [27] L. Garcia, 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.

- [28] J. Remon, C. Jarauta-Cordoba, L. Garcia, J. Arauzo, Effect of acid (CH_3COOH , H_2SO_4 and H_3PO_4) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental*, 219 (2017) 362-371.
- [29] J. Remon, J. Ruiz, M. Oliva, L. Garcia, 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.
- [30] J. Remon, J. Gimenez, A. Valiente, L. Garcia, 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.
- [31] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Analysis and optimisation of H_2 production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process, *Fuel Processing Technology*, 145 (2016) 130-147.
- [32] Z. Pirzadi, F. Meshkani, From glycerol production to its value-added uses: A critical review, *Fuel*, 329 (2022) 125044.
- [33] F.R. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15.
- [34] C. Quispe, C. Coronado, J. Carvalho, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 475-493.
- [35] From waste to energy, BIOARAG S.L. En línea: <https://bioarag.es> (Consulta: 15/10/2023).
- [36] 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.
- [37] F. Cai, D. Pan, 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.
- [38] J.A. Okolie, Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol, *Iscience*, 25 (2022) 104903.
- [39] M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G. Suppes, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis a-General*, 281 (2005) 225-231.
- [40] R. Cortright, R. Davda, J. Dumesic, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [41] M. Monteiro, C. Kugelmeier, R. Pinheiro, M. Batalha, A. Cesar, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 88 (2018) 109-122.

- [42] V. Yfanti, E. Vasiliadou, S. Sklari, A. Lemonidou, Hydrodeoxygenation of glycerol with in situ H₂ formation over Pt catalysts supported on Fe modified Al₂O₃: effect of Fe loading, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92 (2017) 2236-2245.
- [43] A. Soares, G. Perez, F. Passos, Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental*, 185 (2016) 77-87.
- [44] M. El Doukkali, A. Iriondo, N. Miletic, J. Cambra, P. Arias, Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing gamma-Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23617-23630.
- [45] Y. Guo, X.H. Liu, M.U. Azmat, W.J. Xu, J.W. Ren, Y.Q. Wang, G.Z. Lu, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 227-234.
- [46] F. Bastan, M. Kazemeini, A. Larimi, H. Maleki, Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 614-621.
- [47] D.A. Boga, F. Liu, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Aqueous-phase reforming of crude glycerol: effect of impurities on hydrogen production, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 134-143.
- [48] X. Li, Q. Wu, B. Zhang, C. Zhang, W. Lin, H. Cheng, F. Zhao, Efficient conversion of glycerol to 1, 2-propenadiol over ZnPd/ZnO-3Al catalyst: The significant influences of calcination temperature, *Catalysis Today*, 302 (2018) 210-216.
- [49] F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui, H. Zheng, Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation, *Journal of Chemistry*, (2014).
- [50] G. Wang, Y. Jin, G. Liu, Y. Li, Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 4448-4456.
- [51] K. Elias, A. Lucredio, E. Assaf, Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4407-4417.
- [52] L. Wang, D. Li, M. Koike, S. Koso, Y. Nakagawa, Y. Xu, K. Tomishige, Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas, *Applied Catalysis a-General*, 392 (2011) 248-255.
- [53] J.P.D.S.Q. Menezes, F.C. Jácome, R.L. Manfro, M.M.V.M. Souza, Effect of CaO Addition on Nickel Catalysts Supported on Alumina for Glycerol Steam Reforming, *Catalysis Letters*, 149 (2019) 1991-2003.

Capítulo 2 (*Chapter 2*)

Antecedentes (*State of the art*)

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| 2.1 Crecimiento del uso de energías renovables: biorrefinería | 17 |
| 2.2 Biodiésel..... | 22 |
| 2.2.1 Producción de biodiésel mediante la transesterificación de triglicéridos..... | 24 |
| 2.3 Glicerol (subproducto de biodiésel) | 28 |
| 2.3.1 Refinado del glicerol crudo..... | 29 |
| 2.3.2 Aplicaciones y conversión de glicerol | 31 |
| 2.4 Valorización de glicerol mediante procesos catalíticos..... | 34 |
| 2.4.1 Fabricación de 1,2-PDO mediante el proceso de hidrogenólisis en fase acuosa (APH) de glicerol sin aporte externo de H ₂ | 34 |
| 2.4.2 Producción de H ₂ a partir del reformado en fase acuosa (APR) de glicerol | 42 |
| 2.4.3 Catalizadores basados en Ni | 46 |
| 2.5 Bibliografía | 52 |

2 Antecedentes

En este capítulo se detalla la revisión bibliográfica del “estado de arte” de este trabajo que incluye el concepto de biorrefinería como una alternativa hacia la refinería de petróleo, la producción de biodiésel y su subproducto (glicerol), así como la purificación y valorización del glicerol. Además, se explican en qué consisten los diferentes procesos en fase acuosa a presión estudiados (APH sin aporte externo de H₂ y/o APR) para la transformación de glicerol en 1,2-PDO y/o H₂.

2.1 Crecimiento del uso de energías renovables: biorrefinería

En las últimas décadas, se han producido incrementos anuales relacionados con la demanda mundial de energía debido principalmente al crecimiento demográfico, así como por las necesidades de la industria y el desarrollo de la sociedad. La mayor parte de la energía proviene de la combustión de recursos fósiles (petróleo, gas natural y carbón) [1]. Sin embargo, el consumo de dichas energías no renovables provoca una crisis energética debido a que se encuentran en la naturaleza en cantidades limitadas y, a su vez, genera problemas medioambientales tales como el efecto invernadero y emisiones contaminantes [2]. El aumento exponencial de la población humana debe garantizar un desarrollo sostenible (se prevé que habrá más de 9.200 millones de habitantes en el año 2050), que involucra diversas disciplinas de la ciencia (Química, Ingeniería, Física, Biología, Ciencias humanas y sociales, etc.), siendo la Química la que se encuentra en el centro del modo de vida del ser humano (desde la producción de moléculas hasta las energías necesarias para su desarrollo), Figura 2.1 [3].

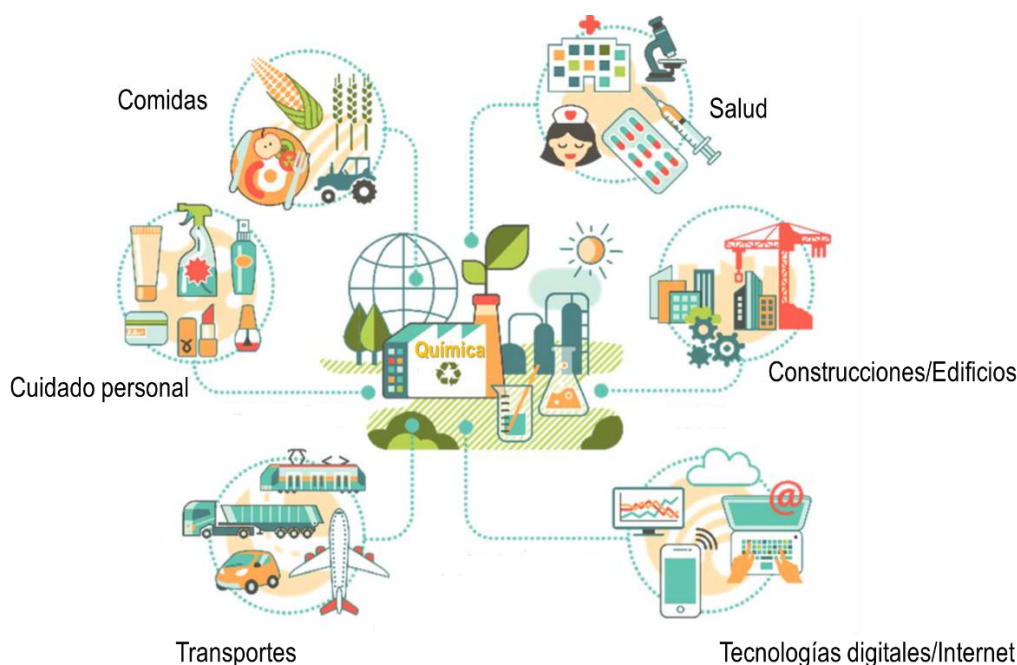


Figura 2.1. La Química en la vida cotidiana. Extraído del trabajo de Marion y cols. [3].

El sector del transporte representa alrededor del 60 % del consumo mundial de petróleo, generando 1/5 de las emisiones globales de CO₂ [4]. Por lo que, el uso de

combustibles fósiles provoca el colapso del equilibrio entre el CO₂ liberado al medio ambiente y el CO₂ que pueden absorber las plantas [5]. En las últimas dos décadas, la concentración global de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de 369,38 ppm (año 2000) a 417,53 ppm (año 2022) [6]. Por tanto, es necesario el desarrollo de combustibles sostenibles y limpios. Para el 2020, la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa al fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables, exigió una cuota mínima del 10 % en el consumo de energía procedente de fuentes renovables en el sector del transporte [7], y para el año 2030 se requerirá hasta un 14 % según la Directiva 2018/2001/CE [8].

Para conseguir un crecimiento económico sostenible, las industrias necesitan usar recursos seguros y sostenibles, como pueden ser las energías renovables (agua, viento, luz solar y biomasa, entre otros). Teniendo en cuenta, que la bioeconomía depende en gran medida de la biomasa, se han desarrollado tecnologías y procesos que utilizan dicho recurso renovable como materia prima para la producción de combustibles y productos químicos, dando lugar a lo que se conoce como biorrefinería [9]. Se estima que la cantidad total de energía obtenida de la biomasa en el año 2050 estará en el rango de 150-450 exajulios/año, correspondiente aproximadamente a 76×10^9 barriles equivalente de petróleo [10]. Por tanto, el uso de biomasa como fuente de energía renovable es una alternativa para reducir la dependencia de los combustibles fósiles.

Todos los materiales biomásicos contienen hidrógeno, carbono y oxígeno, pero la composición química es única para cada material. Debido a que la mayoría de ellos contienen cantidades considerables de oxígeno (hasta un 40 %), generalmente se consideran más útiles como fuente de sustancias químicas oxigenadas [11]. El contenido energético de los componentes de la biomasa (azúcares, lípidos y lignina) depende del contenido de oxígeno y de la relación H/C. Un componente de biomasa con menor contenido de oxígeno y mayor relación H/C tendrá mayor contenido de energía. De donde, el contenido energético por unidad de masa de los componentes de la biomasa sigue el siguiente orden: lípidos > lignina > azúcares [9].

En general, la biomasa se puede clasificar según su estado (sólido, líquido o gaseoso), origen, composición y generación. Según su origen, la biomasa se puede clasificar como biomasa natural, biomasa residual y cultivos energéticos. La biomasa natural proviene de la naturaleza sin intervención humana (por ejemplo, los árboles). La biomasa residual comprende residuos forestales, industriales, agrícolas y urbanos. Los cultivos energéticos están destinados para la generación de energía, en este grupo incluyen, por ejemplo, los cultivos oleaginosos para la producción de biodiésel [12].

Según su composición, la biomasa se clasifica en carbohidratos (almidón, celulosa y hemicelulosa), lignina, grasas animales y aceites vegetales (triglicéridos) [13]. Por ejemplo, la biomasa lignocelulósica es una sustancia abundante no comestible compuesta fundamentalmente de celulosa (9 – 80 %), hemicelulosa (10 – 50 %) y lignina (5 – 35 %) con trazas de lípidos, proteínas y cenizas [12].

Según la generación de la materia prima, la biomasa se clasifica como de primera, segunda, tercera y cuarta generación. La de primera generación es la biomasa comestible

(por ejemplo, patata, cebada, remolacha azucarera para la producción de bioetanol). La de segunda generación corresponde a la biomasa no comestible: biomasa lignocelulósica no comestible (por ejemplo, restos de maíz, cáscara de arroz), aceites no comestibles (aceite de cocina usado), desechos orgánicos municipales. La de tercera generación corresponde a la biomasa algal (por ejemplo, microalgas para la producción de biodiésel). Finalmente, la de cuarta generación es la relativa a materias primas genéticamente modificadas de la primera, segunda y tercera generación (producción de biocombustibles/biodiésel (emergente)) [13].

Aunque las características generales de las refinerías de petróleo y las biorrefinerías son similares, existen unas diferencias fundamentales que hacen de las biorrefinerías más sostenibles con el medio ambiente. Por ejemplo, los productos químicos que se obtienen a partir de las refinerías de petróleo están asociados con la emisión de gases de efecto invernadero basado en carbono, produciendo un ciclo de carbono abierto. En cambio, el empleo de biomasa como materia prima podría cerrar el ciclo de carbono [14], como se ilustra en la Figura 2.2.

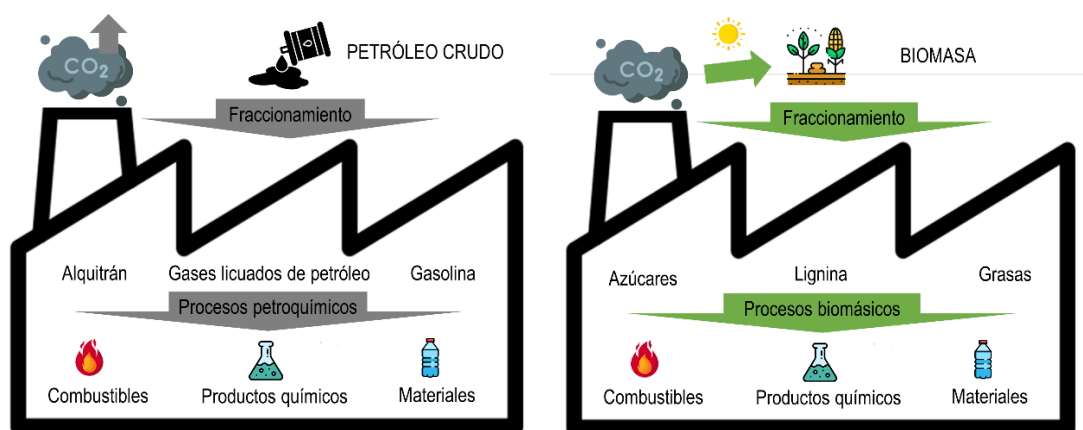


Figura 2.2. Esquema comparativo de una refinería de petróleo (izquierda) y una biorrefinería (derecha). Adaptado del trabajo de Hülsey [14].

Se tiene la esperanza que los productos químicos y combustibles producidos mediante biorrefinería sean la “columna vertebral” de la futura economía sostenible. Actualmente, una biorrefinería convencional produce un único compuesto, bioetanol o biodiésel. Por lo tanto, en términos de precios, los productos de biorrefinería no pueden competir con los productos derivados del petróleo [9]. Por lo que, se tendrían que buscar alternativas para la mejora de la economía de los biocombustibles.

La Tabla 2.1 recoge la clasificación de los biocombustibles y su impacto socioeconómico. Se pueden clasificar en dos categorías: primarios y secundarios. Los biocombustibles primarios, como la leña, las astillas de madera y los desechos animales, son aquellos en los que el material orgánico se usa tal y cómo se ha recogido, es decir, en su forma natural. En cambio, los biocombustibles secundarios se generan a partir de un recurso como las plantas y los microorganismos, y estos a su vez pueden dividirse en tres generaciones. Los biocombustibles de primera generación son aquellos producidos a partir de cultivos alimentarios como el maíz, patata, soja y girasol, entre otros. Mientras

que los de segunda generación corresponden a la producción de biocombustibles a partir de varias especies de plantas como *jatropha* o *miscanthus*, y materiales lignocelulósicos como la paja, hierba o madera. La tercera generación de biocombustibles está relacionada con los producidos a partir de microalgas y microbios [15].

Tabla 2.1. Clasificación de los biocombustibles y su impacto socioeconómico. Extraído de las referencias [15, 19].

| | Primarios | Secundarios | | |
|-------------------------------|--|---|--|--|
| | | Primera generación | Segunda generación | Tercera generación |
| Biocombustible | Leña Astillas de madera Pellets Desechos de animales Residuos forestales Residuos agrícolas Gas de vertedero | Bioetanol o biobutanol por fermentación de almidón (de trigo, maíz, patata o cebada) o azúcares (de azúcar y remolacha azucarera). Biodiésel por transesterificación de cultivos oleaginosos (colza, soja, girasol, coco y grasas animales). | Bioetanol y biodiésel obtenidos a partir de tecnologías convencionales pero basadas en nuevos cultivos de aceite, aceite de cocina usado, almidón y azúcar como <i>jatropha</i> o <i>miscanthus</i> . Bioetanol, biobutanol y <i>syndiesel</i> producidos a partir de materiales lignocelulósicos (por ejemplo, paja, hierba y madera). | Biodiésel a partir de microalgas Bioetanol a partir de microalgas y algas Biohidrógeno a partir de microalgas verdes y microbios. |
| Impacto socioeconómico | | Incremento de las economías rurales. Puede aumentar los precios de los alimentos a medida que los productores suministren la materia prima. Atrae inversores extranjeros. Posibles modificaciones en el motor en caso de una mezcla alta de biocombustibles. | Aumento de las economías rurales. Menos efecto sobre los precios de los alimentos. Bosques talados. Cuestiones de bioseguridad relacionadas con especies invasoras. Uso variado de recursos naturales. Costes de transporte de la materia prima. | Elevados costes de infraestructura. Oportunidades de empleo. Introducción potencial de especies invasoras. Puede usarse para el tratamiento de aguas residuales, minimizando los requerimientos de agua y nutrientes. No hay competencia con los alimentos (uso de tierras no cultivables) |

Cabe destacar que el desarrollo de biocombustibles de primera generación (biodiésel y bioetanol) genera importantes preocupaciones financieras, políticas y naturales debido a que sus producciones a gran escala requieren de más tierras agrícolas cultivables, que podría generar una deforestación y agotamiento del suelo, por lo que, se reducirían los terrenos para la producción de alimentos para humanos y animales [16]. Los aceites de cocina usados (ACU) pueden usarse como materia prima para la producción de biodiésel después de su purificación [17]. La reutilización de ACU para la producción del

biocombustible proporciona una solución a las pérdidas ambientales, sanitarias y económicas, como el bloqueo de los sistemas de alcantarillado causados por el vertido de ACU en las aguas residuales, así como la contaminación de los recursos hídricos causada por la filtración de ACU al suelo [18]. Para la producción de biocombustibles de segunda generación se usan materias primas no alimentarias (por ejemplo, materiales lignocelulósicos y ACU) y presentan ventajas respecto a los de primera generación, aunque el proceso requiere de pretratamientos costosos [16, 19].

Actualmente, las investigaciones se centran en el desarrollo de biocombustibles de tercera generación a partir de microalgas/algas como una solución sostenible para superar las debilidades de las fuentes de biocombustibles de primera y segunda generación [16]. La característica destacable de la biomasa de tercera generación es que se puede cultivar tanto en la tierra como en el agua [20]. Las algas exhiben tasas de crecimiento más rápidas que las plantas de semillas oleaginosas, y algunas alcanzan más del 50 % de contenido de lípidos por peso seco [19]. Se ha estimado que las microalgas tienen una capacidad de producir biodiésel 200 veces más eficiente que los cultivos tradicionales [15]. Sin embargo, el proceso de tratamiento de la biomasa de tercera generación es el método menos explorado por las industrias debido a su alto coste y la mínima estabilidad del producto. Estos inconvenientes de la biomasa de tercera generación se superarán con la evolución de plataformas microbianas genéticamente modificadas en la cuarta generación [20].

En 1893, Rudolf Diesel, ingeniero alemán, probó que los aceites vegetales podrían usarse como combustibles para máquinas y equipos utilizados en la agricultura. Seguidamente, en 1900, se demostró el uso del aceite de cacahuete como combustible en un modelo de motor diésel. Esto marcó el inicio del uso de aceites vegetales en motores diésel. Entre 1930 y 1940, se emplearon esporádicamente, aceites vegetales como combustible diésel, especialmente en situaciones de emergencia [17, 21]. Sin embargo, el uso de los aceites vegetales no fue muy eficaz en motores debido a la baja volatilidad, la alta viscosidad y comportamientos de flujo en frío que presentaban. Esto impulsó a la búsqueda de soluciones para superar dicho inconveniente y, por ello, surgió el concepto de biodiésel [22].

2.2 Biodiésel

El cambio climático global, el rápido agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, el aumento del precio del petróleo, la preocupación por la seguridad energética, la degradación de la tierra y el agua han obligado a los gobiernos, científicos e investigadores a encontrar fuentes de energías alternativas [23]. En este contexto, en las últimas décadas, los biocombustibles, en particular el biodiésel, se ha vuelto cada vez más atractivo, siendo un sustituto ideal al diésel derivado del petróleo [15, 21]. Químicamente, el biodiésel se conoce como éster metílico de ácidos grasos (FAME, *Fatty Acid Methyl Ester*).

El biodiésel se considera como una fuente de energía renovable, no tóxica, biodegradable con un punto de inflamación y poder calorífico similar al de los combustibles fósiles [23, 24]. Tiene un alto número de cetano con buena eficiencia de combustión, capacidad de lubricación, y unos bajos niveles de emisiones y toxicidad [25-27]. Su alto contenido de oxígeno de entre 10 y 11 % en peso hace que se degrade cuatro veces más rápido que el diésel [15, 24]. Además, se considera una fuente de energía limpia ya que su combustión no libera gases de combustión con azufre y nitrógeno [15, 17].

El biodiésel aumenta la vida operativa de un motor debido a su capacidad de lubricación. También, su transporte y almacenamiento es fácil, ya que tiene un punto de ebullición alto. Conjuntamente, el biodiésel tiene un ciclo de carbono cerrado, que implica que la cantidad de CO₂ absorbido por la planta oleaginosa es equivalente a la cantidad de CO₂ liberado durante la combustión del biodiésel [28].

El biodiésel puro se denomina B100. Las mezclas de biodiésel tienen concentraciones más bajas, y están generalmente mezcladas con diésel de petróleo en diferentes proporciones: B2 (concentraciones del 2 %), B5 (concentración de hasta 5 %) y B20 (de 6 a 20 %), siendo su uso mayoritario en motores [17, 18].

En el año 1977, Expedito Parente, científico brasileño, desarrolló el primer proceso industrial para la producción de biodiésel, aunque fue en Austria, en 1989, donde se puso en funcionamiento la primera planta de biodiésel que usaba aceite de colza como materia prima [17].

Como se puede observar en la Figura 2.3, se ha producido un incremento de producción de biodiésel en las últimas décadas. Además, ha crecido drásticamente en los últimos 30 años desde su introducción en el mercado. Esto está influenciado en gran medida por el deseo de los gobiernos de aumentar el uso de combustibles renovables y cumplir con los objetivos de sostenibilidad [29]. El mercado de biodiésel experimentó una caída en los años 2015 y 2020 debido a la crisis mundial y a la pandemia de COVID-19, respectivamente, y se espera un aumento considerable en los próximos años.

En 2016, la producción de biodiésel alcanzó los 33,3 millones de m³ (M m³). Los principales países productores de biodiésel fueron Estados Unidos (5,5 M m³), Brasil (3,8 M m³), Indonesia (3,0 M m³), Alemania (3,0 M m³) y Argentina (3,0 M m³), siendo la producción en la Unión Europea igual a 10,7 M m³ [30, 31]. En 2019, se produjo

alrededor de 49,9 M m³, que se redujo a 43,8 M m³ en el año 2020, como se observa en la Figura 2.3. Para el año 2023 se prevé una producción de biodiésel alrededor de 50,1 M m³, con una tendencia creciente en los próximos años.

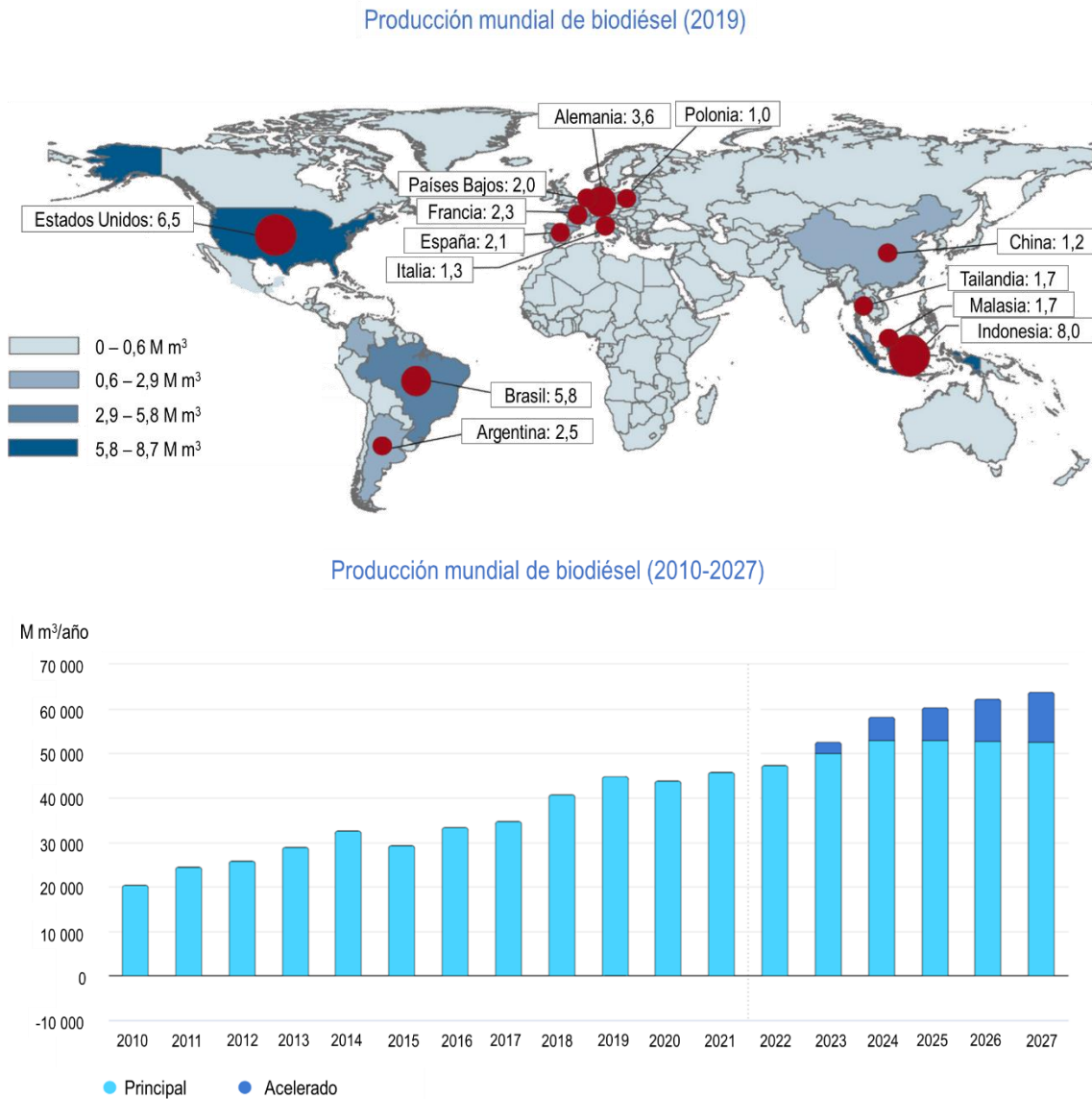


Figura 2.3. Producción global de biodiésel en el año 2019. Evolución de la producción mundial de biodiésel (2010-2027). Extraído de las referencias [32, 33].

El biodiésel se puede obtener a partir de triglicéridos contenidos en microalgas, cultivos alimentarios, grasa animal y aceite usado como materia prima. Se produce mediante un proceso de transesterificación y se considera la mejor tecnología, debido a sus condiciones de baja presión y temperatura, obteniendo un alto rendimiento del producto [17, 23]. Actualmente, alrededor del 95 % del biodiésel mundial se produce a partir de aceites comestibles refinados, debido a su fácil disponibilidad en la industria agrícola desarrollada, especialmente en Estados Unidos y en los países de la Unión Europea. Los aceites comestibles más utilizados son el aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de coco, el aceite de girasol y el aceite de colza. El uso de una materia prima u otra para la producción de biodiésel en todo el mundo depende principalmente de las

condiciones nacionales, el clima y la disponibilidad de dicha materia [22], como se representa en la Figura 2.4. La calidad del biocombustible depende de las características de las materias primas utilizadas para su producción [15].



Figura 2.4. Materias primas para la producción de biodiésel. Extraído del trabajo de Gardy y cols. [22].

La producción de biodiésel está favorecida por el hecho de que en muchos países se obtiene a partir de materias primas nacionales y, por ende, reduce la dependencia del petróleo. Además, en Europa, la legislación exige el uso de componentes renovables en los combustibles [34].

2.2.1 Producción de biodiésel mediante la transesterificación de triglicéridos

La transesterificación, también llamado alcoholisis, consiste en una serie de reacciones reversibles consecutivas de una grasa o aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerol (Figura 2.5). Según el origen de las grasas y aceites, se puede considerar realizar un proceso de pretratamiento. De manera habitual, se usa un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento. Como la reacción es reversible, se utiliza una cantidad en exceso de alcohol (metanol, etanol, butanol o alcohol amfílico) para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos. Entre los alcoholes que se pueden usar, el metanol es el más utilizado debido a su bajo coste y ventajas físicas y químicas (de cadena más corta y alcohol polar), seguido por el etanol [17, 21].

Durante la transesterificación, primero el triglicérido se convierte en diglicérido, seguidamente, en monoglicérido y, por último, en glicerol, en cada una de estas etapas se genera una molécula de éster (biodiésel). En muchos procesos industriales se emplea una relación molar de alcohol/aceite igual a 6/1 [21, 23, 27]. Al final del proceso se obtiene una corriente que se separa en dos fases: la fase rica en biodiésel (capa superior) y la fase rica en glicerol (capa inferior), donde el exceso de alcohol se distribuirá en las diferentes fases. Aunque el equilibrio se inclina hacia la formación de biodiésel y glicerol, una

pequeña traza de agua generada en la reacción puede provocar la formación de jabón durante el proceso [21, 23]. Se debe limitar el contenido de agua en la materia prima.

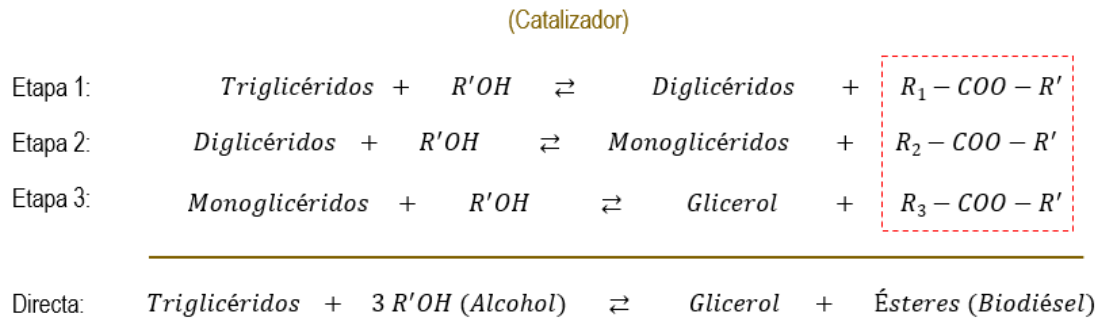


Figura 2.5. Proceso de transesterificación de triglicéridos con alcohol para formar ésteres (biodiésel) y glicerol.

Las R₁, R₂ y R₃ que acompañan a las moléculas de los ésteres en la Figura 2.5 son cadenas de hidrocarburos que contienen mayoritariamente de 15 a 21 átomos de carbono [35].

Los catalizadores usados para la producción de biodiésel en las reacciones de transesterificación incluyen los de tipo homogéneo, heterogéneo y biológico (enzimas). Los catalizadores homogéneos de carácter ácido (por ejemplo, HCl y H₂SO₄) y básicos (por ejemplo, KOH y NaOH) son utilizados para la producción de biodiésel debido a sus bajos costes y presentan alta actividad catalítica, con los inconvenientes que presentan como la corrosión, difícil reciclaje en comparación con los catalizadores heterogéneos (básicos, ácidos o bifuncionales) para sistemas continuos. Los catalizadores enzimáticos no son factibles para aplicaciones a gran escala en la síntesis de biodiésel debido a su alto coste y su velocidad de reacción muy lenta [25, 36].

Los principales factores a tener en cuenta durante la producción de biodiésel son la disponibilidad de la materia prima, la relación molar de alcohol/aceite, el tipo y concentración del catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción, el contenido de agua, la intensidad de la mezcla y la velocidad de agitación [23]. La principal dificultad para la comercialización del biodiésel es el precio de la materia prima que representa del 60 al 75 % del coste total de producción de biodiésel, además, del coste de procesamiento [21, 23].

La Tabla 2.2 muestra el rendimiento de biodiésel obtenido utilizando diferentes catalizadores y materias primas, usando metanol como alcohol. Para la obtención del biocombustible con especificaciones deseadas es necesario su purificación, asegurando la eliminación de las cantidades o trazas de metanol y glicerol de la fase rica en biodiésel, tras el proceso de transesterificación.

En términos de costes de producción se tendrían que considerar el relacionado con el proceso de transesterificación y la recuperación del glicerol (subproducto). La recuperación de glicerol de alta calidad es una manera de reducir los costes de producción [21].

Tabla 2.2. Rendimiento (Rdto.) de biodiésel en función del aceite vegetal y el tipo de catalizador usando metanol como alcohol. Extraído de las referencias [23, 37].

| Catalizador (cat) | Cat (% en peso) | Materia prima | Rdto. de biodiésel (%) | Ref. |
|------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|------|
| Heterogéneo | | | | |
| CaO | 1 | Aceite de girasol | 91 | [38] |
| KNO ₃ /CaO | 1 | Aceite de colza | 98 | [39] |
| CaO/Al ₂ O ₃ | 5,97 | Aceite de palma | 98,64 | [40] |
| CaO/Fe ₃ O ₄ | 2 | Aceite de jatrofa | 95 | [41] |
| Li/MgO | 9 | Aceite de soja | 93,9 | [42] |
| Mg-Al hidrotalcita | 1 | Aceite de jatrofa | 95,2 | [43] |
| Homogéneo | | | | |
| Hidróxido de sodio | 1 | Aceite de girasol | 87 | [44] |
| Hidróxido de potasio | 1 | Aceite de girasol | 91,67 | [44] |
| Metóxido de sodio | 1 | Aceite de girasol | 99 | [44] |
| Metóxido de potasio | 1 | Aceite de girasol | 98 | [44] |
| Enzimas lipasa | | | | |
| <i>A. niger</i> | 1 | Aceite de palma | 69 | [45] |
| <i>R. oryzae</i> | 1 | Aceite de soja | 85 | [45] |

En el proceso de producción de biodiésel, se genera un mol de glicerol por cada tres moles de éster metílico sintetizado, lo que equivale aproximadamente el 10 % del peso del producto [31]. En 2009, el 69 % aproximadamente de producción de glicerol procedía de la industria del biodiésel en comparación con el 9 % en 1999, manteniéndose elevada y sin cambios significativos en 2018 (63 %) [29].

En 2020, la producción de glicerol fue aproximadamente 3 millones de toneladas [31]. Por tanto, debido a la creciente producción de biodiésel, se registra un excedente de glicerol como subproducto.

Teniendo en cuenta el excedente de glicerol producido por las industrias de biodiésel, se plantea la siguiente cuestión: ¿Qué se puede hacer con este subproducto (residuo)?

En la actualidad, es una de las cuestiones que incitan a los investigadores a estudiar alternativas para la valorización de glicerol en productos de valor añadido con el fin de mejorar la viabilidad económica de la producción de biodiésel con un ciclo de carbono cerrado (Figura 2.6), además, teniendo en cuenta los costes ligados a la purificación de dicho subproducto para su transformación o comercialización.

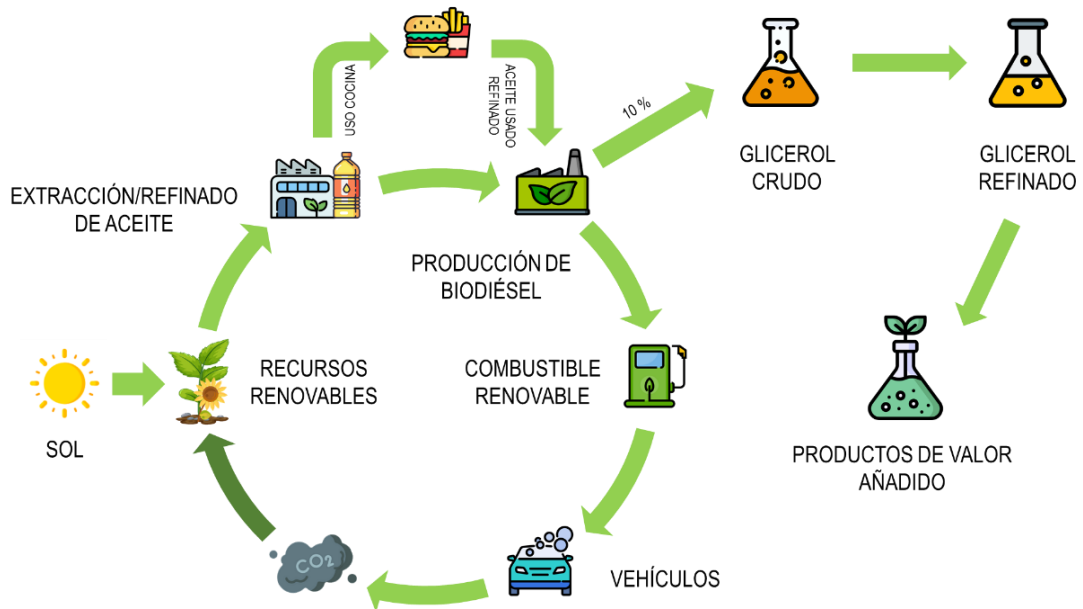


Figura 2.6. Ciclo de biodiésel.

2.3 Glicerol (subproducto de biodiésel)

El glicerol ($C_3H_8O_3$), cuyo nombre según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) es 1,2,3-propanotriol y comúnmente conocido como glicerina, es uno de los polialcoholes más simples. Se puede encontrar en las grasas y aceites naturales en forma de ésteres grasos y es un intermedio importante en el metabolismo de los organismos vivos [31, 34].

En 1779, fue descubierto por el químico sueco *Carl Wilhelm Scheele* mediante la saponificación del aceite de oliva con óxido de plomo. En 1813, el químico francés *Michel Eugène Chevreul* demostró que las grasas son ésteres de ácidos grasos de glicerol, y fue quien le dio su nombre al glicerol en honor a la palabra griega *γλυκερός*, que significa dulce [34]. Chevreul estableció las fórmulas químicas de los ácidos grasos y la glicerina en aceite vegetal y grasa animal, además, patentó el primer método industrial de la obtención de jabón de glicerina a partir de la reacción de material graso con cal y material alcalino [27].

El glicerol es un líquido viscoso a temperatura ambiente, incoloro e inodoro con un sabor ligeramente dulce. Es un líquido higroscópico debido a que contiene tres grupos hidroxilo-hidrófilos, por lo que, es completamente soluble en agua. También, es totalmente miscible en muchas sustancias como en metanol, etanol, alcohol isopropílico, etilenglicol, propilenglicol y fenol, entre otras. Sin embargo, su solubilidad es limitada, por ejemplo, en acetona, acetato de etilo y dioxano. Es parcialmente insoluble en hidrocarburos, alcoholes alifáticos de cadena larga, ácidos grasos y disolventes como hexano y cloroformo. Tiene baja volatilidad y presión de vapor, a su vez, no es tóxico ni para los seres humanos ni para el medio ambiente. Es una molécula reactiva que sufre todas las reacciones habituales de los alcoholes, siendo los grupos hidroxilo primarios terminales ligeramente más reactivos que el grupo hidroxilo secundario central. Además, puede oxidarse: los átomos de carbono terminales se convierten en grupos aldehído o carboxilo y el átomo de carbono central en un grupo carbonilo [27, 34, 46]. La Tabla 2.3 recoge algunas de las propiedades físicas más importantes del glicerol.

Como se ha explicado en el apartado 2.2.1, el glicerol se obtiene como subproducto del proceso de fabricación de biodiésel y, actualmente, representa más de la mitad de su producción mundial. La producción de glicerol se realiza principalmente de dos maneras: de forma natural o sintéticamente. La forma natural corresponde a su obtención como subproducto de la conversión de grasas y aceites en ácidos grasos o ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel), mientras que el glicerol sintético procede de intermedios químicos derivados del petróleo como el propileno. También, existen otros métodos para la obtención de glicerol como la fermentación de azúcar o la hidrogenación de carbohidratos, pero no son importantes desde el punto de vista industrial [31, 34]. En el año 1930, la síntesis industrial más importante de glicerol, que usaba propeno como materia prima, fue desarrollada por *I. G. Farben* en Alemania y *Shell* en Estados Unidos [34].

En la mayoría de las aplicaciones, el glicerol (crudo), subproducto de la transesterificación de triglicéridos, se refina antes de su uso final para obtener un mayor

grado de pureza, ya que la composición de glicerol crudo generalmente oscila entre 40 y 70 % de glicerina, y contiene impurezas como metanol y MONG (compuestos orgánicos que no son el glicerol, *Matter Organic Non-Glycerol*). Aunque el glicerol se puede utilizar en numerosas aplicaciones, refinarlo en alto grado es muy costoso, especialmente para las PYMES de producción de biodiésel [27].

En 2018, se obtuvo un volumen de mercado alrededor de 2500 millones de dólares de la producción mundial de glicerol y se espera que aumente a 3300 millones de dólares en este año (2023) [29].

Tabla 2.3. Propiedades físicas del glicerol. Extraído de las referencias [27, 34].

| Propiedad | Valor | Unidad |
|--|--------|-------------------|
| Peso molecular | 92,09 | g/mol |
| Densidad (20 °C) | 1,261 | g/cm ³ |
| Índice de refracción (n _D) | 1,4740 | |
| Viscosidad | 1,41 | Pa · s |
| Punto de fusión | 18 | °C |
| Punto de ebullición | 290 | °C |
| Punto de inflamación | 177 | °C |
| Temperatura de autoignición con vidrio | 429 | °C |
| pH (disolución) | 7 | |
| Tensión superficial | 63,4 | mN/m |
| Conductividad térmica (0 °C) | 0,29 | W/(m · K) |
| Calor de fusión (18 °C) | 18,3 | kJ/mol |
| Calor de vaporización (55 °C) | 88,2 | kJ/mol |
| Calor de formación | - 669 | kJ/mol |
| Calor de combustión | - 1662 | kJ/mol |

2.3.1 Refinado del glicerol crudo

Los problemas asociados con el glicerol crudo derivado de la producción de biodiésel son las importantes cantidades de impurezas que contiene, como metanol, catalizador y un alto contenido de MONG, que incluyen, jabones y ésteres [29]. Dependiendo en gran medida del uso y composición del subproducto, se emplea una combinación de diferentes etapas de purificación.

En general, el proceso de purificación de glicerol crudo a glicerol puro consta de 3 etapas (Figura 2.7) [47]:

- 1) Neutralización: para eliminar el contenido de MONG y el catalizador.
- 2) Evaporación al vacío: para eliminar el agua y el metanol.
- 3) Purificación en alto grado: para mejorar todavía más la pureza del glicerol en función del grado deseado.

La neutralización es el método mayoritariamente usado como pretratamiento de procesos de purificación de glicerol crudo [48]. Durante la etapa de neutralización, se agrega un ácido como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido acético, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, hasta el pH deseado en el rango de pH entre 1 y 6. La reacción del ácido con el jabón producirá ácidos grasos libres y su reacción con el catalizador básico formará sal y agua. Esta etapa generalmente separa el glicerol crudo en tres o dos capas dependiendo del ácido usado: en la parte superior, los ácidos grasos libres, una capa rica de glicerol en el medio y sales inorgánicas en la parte inferior, si han precipitado. Por lo que, la capa superior se eliminaría mediante decantación lenta y la capa intermedia rica en glicerol se separará de la capa inferior rica en sales inorgánicas (si hay), mediante filtración [47-50]. La precipitación de las sales inorgánicas dependerá del tipo de ácido y catalizador utilizado, por consiguiente, de la solubilidad de estas sales en agua.

Se elimina fácilmente el metanol y el agua mediante evaporación a vacío o en una unidad *flash*. Tras la evaporación, se obtendrá un glicerol con una pureza mayor del 80 % [47, 48].

Finalmente, para la obtención de un glicerol de alta pureza y en función de uso, es necesario hacer una purificación adicional. Actualmente, se han desarrollado varias tecnologías como el intercambio iónico, la destilación a vacío, la adsorción con carbón activo y separación por membranas [29, 31, 47-49, 51, 52].

Industrialmente, se distinguen 3 grados diferentes de glicerol en función de su pureza [27, 29]:

- 1) El grado técnico, que es el glicerol utilizado como ingrediente básico en productos químicos y no para uso en alimentos ni medicamentos, alcanzando una pureza máxima del 95 %.
- 2) El glicerol de grado USP (*United States Pharmacopeia*), con glicerol procedente de aceite vegetal o grasa animal, se usa para productos alimentarios y farmacéuticos. Dicho glicerol tiene una pureza entre 96 y 99 %.
- 3) El grado FCC (*Food Chemical Codex*), glicerol procedente de aceite vegetal, apropiado para su uso en alimentos, principalmente los *kosher*, con una pureza entre 99,5 y 99,7 %.

Normalmente, la glicerina que se vende tiene una pureza entre 99,5 y 99,7 %. Los grandes productores de biodiésel refinan su glicerol crudo y lo comercializan a las industrias farmacéuticas, cosméticas y alimentarias [27].

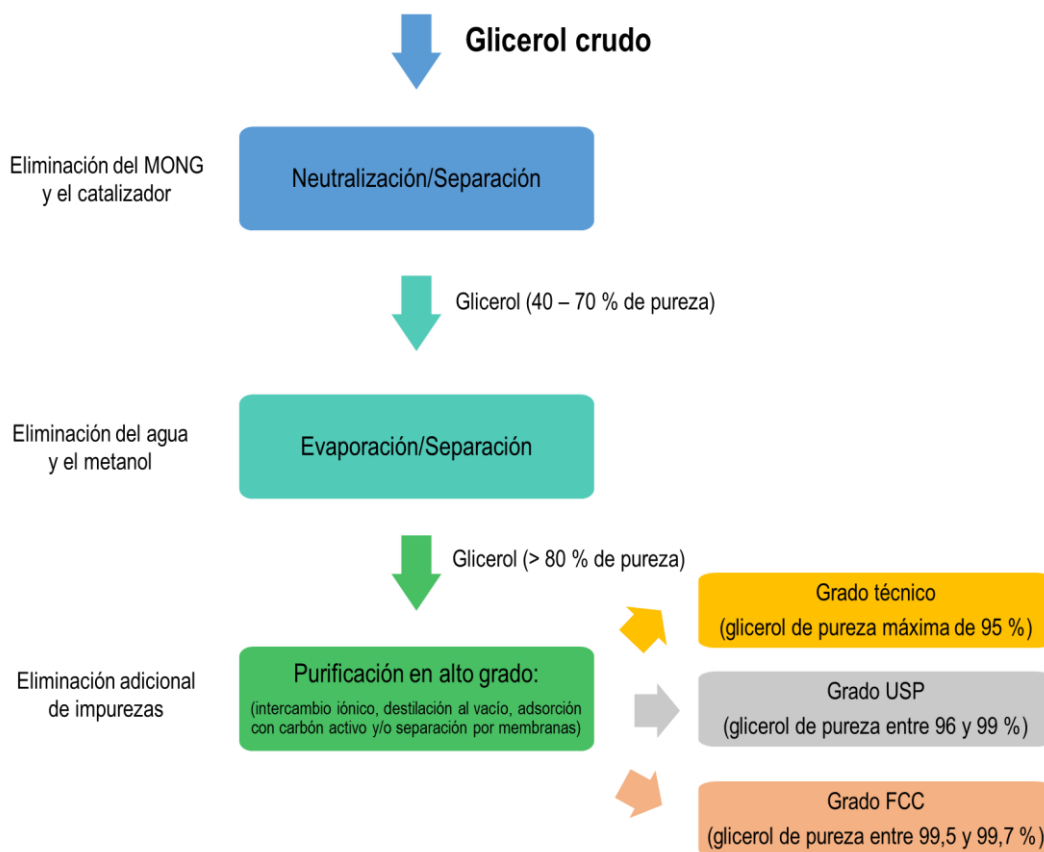


Figura 2.7. Proceso de purificación de glicerol crudo (subproducto de la producción de biodiésel). Adaptado de las referencias [27, 29, 47].

La producción actual de biodiésel genera un excedente de glicerol, por lo que, se deben ampliar las estrategias del uso del subproducto, por ejemplo, mediante su conversión en productos de valor añadido. De esta manera, se consigue mejorar la economía y viabilidad de la producción del biocombustible. Además, la purificación en alto grado del glicerol crudo dependerá de la economía de los productores de biodiésel, considerando la capacidad de producción y/o la disponibilidad de instalaciones idóneas para una purificación avanzada.

2.3.2 Aplicaciones y conversión de glicerol

El glicerol es un intermedio químico muy versátil dentro de la biorrefinería, y es considerado uno de los 12 principales compuestos “*building blocks*” que se pueden transformar en productos de valor añadido [53]. Su bajo coste, accesibilidad, sus propiedades químicas y físicas, y porque es fisiológicamente inocuo, hacen que el glicerol sea un compuesto muy atractivo, como materia prima, para muchos procesos industriales [31, 34].

En 1896, fue la primera vez que se utilizó el glicerol industrialmente, cuando Nobel fabricó la dinamita, en la que la nitroglicerina se estabiliza mediante absorción en tierra de diatomeas [34].

Se puede usar el glicerol como humectante en dulces, carnes, pasteles y quesos. También, se utiliza como disolvente, conservante y edulcorante en bebidas y alimentos,

proporcionando sabor y color a refrescos y alimentos. Sin embargo, debido a la creciente producción de glicerol como subproducto de biodiésel, existe un excedente, que su uso en aplicaciones tradicionales no pueden absorberlo (Figura 2.8). Por lo que, es necesario encontrar nuevas rutas de valorización de este residuo (Figura 2.9) para evitar la saturación del mercado y potenciar su uso [30, 46].

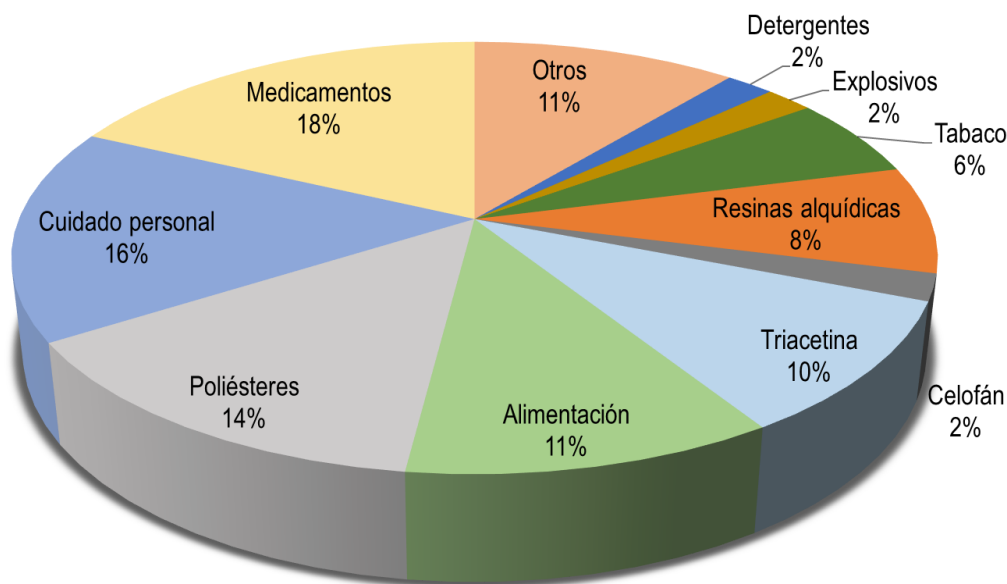


Figura 2.8. Aplicaciones tradicionales del glicerol. Adaptado de las referencias [30, 46].

El glicerol crudo tiene un valor bajo debido a las impurezas que posee. Si se pudiera usar para fabricar productos de valor añadido, sería más valioso y favorecería la viabilidad económica de la industria del biodiésel [27].

El glicerol se puede convertir en productos químicos y combustibles prometedores mediante procesos catalíticos como la hidrogenólisis selectiva, deshidratación catalítica, pirólisis, esterificación selectiva, eterificación y gasificación, entre otros [27, 54].

En los últimos años, se está investigando en el uso del glicerol (puro y/o crudo) y su conversión en productos de valor añadido [27, 29-31, 33, 47, 54-56]. Se han publicado muchos trabajos sobre la producción de H_2 [10, 57-60] o 1,2-propanodiol [61-64], para la valorización del residuo y la mejora de la economía de la producción de biodiésel.

La conversión de glicerol a 1,2-propanodiol (1,2-PDO) surge como una alternativa atractiva, ya que el mercado de este producto puede absorber grandes cantidades de glicerol [65]. La producción de H_2 a partir de glicerol es importante para la industria del biodiésel, porque agrega valor a la cadena productiva y, además, puede satisfacer la demanda energética del sector del transporte [30].

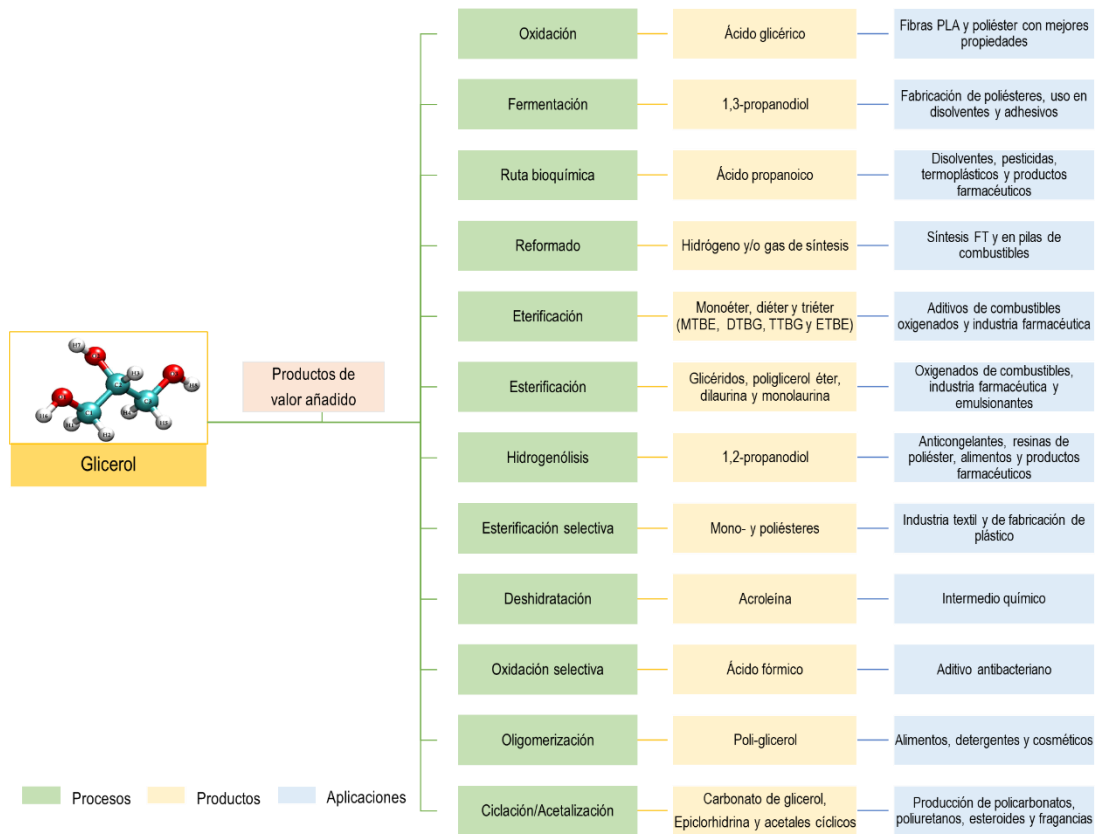


Figura 2.9. Conversión de glicerol a productos de valor añadido. Adaptado de las referencias [31, 66].

2.4 Valorización de glicerol mediante procesos catalíticos

La Catálisis juega un papel esencial en la Química, ya que en muchos procesos químicos se precisa el uso de catalizadores. Los catalizadores permiten minimizar los tiempos de reacción, reducir el gasto energético de las reacciones y aumentar la selectividad a los productos deseados limitando la formación de subproductos. Por tanto, un catalizador ideal acelera la reacción principal deseada y reduce las reacciones secundarias [3].

En función de cada proceso, un mismo catalizador puede ser o no efectivo. Por lo que, es importante su diseño teniendo en cuenta la naturaleza del proceso al que se enfrentaría, es decir, factores como su tolerancia al pH del medio, su tiempo de actividad y su tolerancia al agua, entre otros factores.

Los procesos catalíticos que se pueden emplear para la conversión de glicerol en 1,2-PDO e hidrógeno son el proceso en fase acuosa de hidrogenólisis (APH) sin aporte externo de H_2 y el proceso de reformado en fase acuosa (APR), respectivamente.

2.4.1 Fabricación de 1,2-PDO mediante el proceso de hidrogenólisis en fase acuosa (APH) de glicerol sin aporte externo de H_2

La hidrogenólisis es una reacción de reducción que implica la escisión de enlaces químicos (C-O y C-C) en un sustrato orgánico y la adición simultánea de H_2 al fragmento molecular resultante. La hidrogenólisis también se conoce como hidredesoxigenación (*hydrodeoxygenation*), ya que se elimina oxígeno de la molécula. Como el glicerol es un compuesto saturado y tiene un alto contenido de O/C, por ende, la hidrogenólisis del enlace C-O es una de las rutas más atractivas en la conversión química del glicerol [54, 67].

Convencionalmente, el proceso de hidrogenólisis de glicerol se lleva a cabo con aporte externo de H_2 (de origen fósil) a alta presión (p. ej., 50 bar) para la producción de 1,2-PDO [67, 68]. Por lo que, la fuente de H_2 es un requisito a considerar. En general, dependiendo si la reacción se desarrolla en centros catalíticos ácidos o básicos junto con los centros metálicos y/o el tipo de formación de compuestos intermedios, se han propuestos tres rutas de reacción para la hidrogenólisis selectiva de glicerol a 1,2-PDO, como se muestra en la Figura 2.10: (i) deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación (ruta de gliceraldehído; base y centros metálicos); (ii) deshidratación-hidrogenación (ruta de acetol; centros ácidos de Lewis/ Brønsted y centros metálicos); (iii) hidrogenólisis directa de glicerol (centros metálicos). Generalmente, si las reacciones ocurren en fase líquida, la ruta (ii) es la típica para la producción 1,2-PDO [67]. Los ácidos de Brønsted son donores de protones y los ácidos de Lewis son los aceptores de electrones.

En la actualidad, hay una amplia investigación sobre hidrogenólisis convencional de glicerol usando diferentes catalizadores mono- o bi- metálicos como Cu, Ni, Pt, Fe, Pd, Zr y Ru soportados en varios materiales como Al_2O_3 , zeolita, carbón activo, SiO_2 , ZnO, Fe_3O_4 , boehmita y SBA-15, entre otros, y llevados a cabo en reactores discontinuos/semicontinuos [69-88], pero es escaso el uso de reactores continuos [62, 68,

89, 90]. La Tabla 2.4 presenta ejemplos de trabajos de investigación en hidrogenólisis convencional.

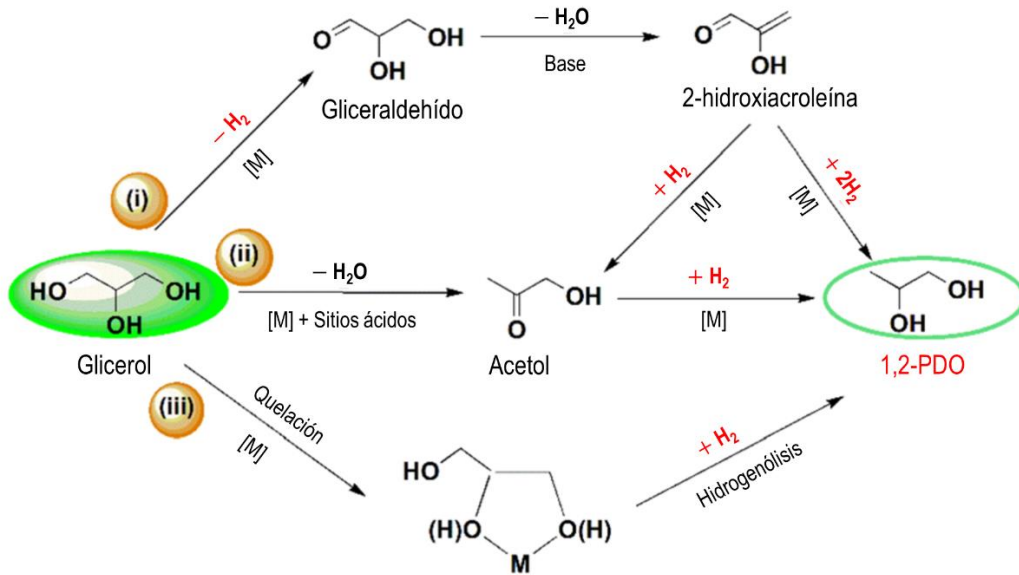


Figura 2.10. Rutas de reacción propuestas para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO. [M] corresponde a centros metálicos. Extraído del trabajo de Mane y cols. [67].

Tabla 2.4. Trabajos de investigación en hidrogenólisis convencional de glicerol.

| Catalizador | Calcínación | | Condiciones de reacción | | | | Selectividad (%) | | | Ref. |
|--|----------------------|--------|-------------------------|-------|----------------------|----------------------|------------------|------|------|------|
| | T (°C)/t (h) (Prep.) | T (°C) | P (bar) | t (h) | F _{Gly} (%) | X _{gly} (%) | PG | HA | EG | |
| CuO/ZnO | 300/3 (CP) | 200 | 42 | 12 | 20' | 17,2 | 29,4 | - | 2,6 | [70] |
| 2CuO/ZnO | 300/3 (CP) | 200 | 42 | 12 | 20' | 7,8 | 51,3 | - | 6,4 | [70] |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 480/4 (IWI) | 220 | 26,2 | 12 | 20' | 22,5 | 49,4 | - | 10,7 | [74] |
| Pt ₂ -Fe/Al ₂ O ₃ | 480/4 (IWI) | 220 | 26,2 | 12 | 20' | 26,2 | 67,3 | - | 9,1 | [74] |
| Pt-Fe/Al ₂ O ₃ | 480/4 (IWI) | 220 | 26,2 | 12 | 20' | 29,5 | 55,8 | - | 8,0 | [74] |
| Pt-Fe ₂ /Al ₂ O ₃ | 480/4 (IWI) | 220 | 26,2 | 12 | 20' | 33,5 | 62,7 | - | 8,8 | [74] |
| Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 320 °C) | 450/4 (SG) | 220 | 45 | 24 | 4' | 5,2 | 73,2 | 7,2 | - | [73] |
| Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 450 °C) | 450/4 (SG) | 220 | 45 | 24 | 4' | 69,0 | 61,3 | 0,9 | - | [73] |
| Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 450 °C) | 450/4 (SG) | 220 | 45 | 24 | 4' | 70,5 | 66,9 | 0,6 | - | [73] |
| 3CuB/SiO ₂ | 400/4 (PG/IWI) | 200 | 50 | 56 | 10'' | 100 | 98,0 | 0,5 | 0,3 | [68] |
| Cu/Boehmita | - | 200 | 40 | - | 80' | 77,5 | 92,5 | - | 0,2 | [78] |
| 30Ni-20Cu/γ-Al ₂ O ₃ | 400/4 (IWI) | 230 | 35 | 1 | 5'' | 84,2 | 87,3 | 3,5 | - | [90] |
| 30Ni-20Cu/TiO ₂ | 400/4 (IWI) | 230 | 35 | 1 | 5'' | 79,1 | 89,7 | 2,6 | - | [90] |
| 2,5Pt/Fe ₃ O ₄ | 380/1,5 (IWI) | 160 | 20 | 16 | 10' | 79,9 | 70,9 | 6,8 | 5,6 | [75] |
| 2,5Ni/Fe ₃ O ₄ | 380/1,5 (IWI) | 160 | 20 | 16 | 10' | 10,6 | 52,5 | 24,1 | 10,7 | [75] |
| 2,5Pt/Fe ₃ O ₄ | 380/1,5 (IWI) | 160 | 35 | 16 | 10' | 78,4 | 81,3 | 7,8 | 6,4 | [75] |

- Método de preparación (Prep.): CP (coprecipitación), IWI (impregnación por humedad incipiente), SG (sol-gel) y PG (precipitación-gel).
- Alimentación (F_{Gly} (% en peso)): ' (Discontinua/Semicontinua) y '' (Continua).
- Productos: PG (1,2-PDO), HA (Acetol) y EG (Etilenglicol).
- Sin información (-).
- T_{red} = temperatura de reducción.

Para que el 1,2-PDO sea considerado como un producto de base “eco-friendly” es necesario que el H₂ provenga de fuentes renovables como la electrólisis o gasificación de biomasa o que el proceso se realice sin aporte externo de H₂ [91]. El proceso de hidrogenólisis de glicerol sin aporte externo de H₂ incluye el uso de hidrógeno generado

in situ mediante el APR o la hidrogenólisis por transferencia catalítica (CTH, *catalytic transfer hydrogenolysis*) utilizando moléculas donoras de H (un alcohol o un ácido carboxílico). Este método proporciona una alternativa al hidrógeno externo que generalmente se obtiene a partir combustibles fósiles. El glicerol puede proporcionar H₂ en presencia de agua mediante varios procesos como el reformado autotérmico, el reformado en fase vapor y el APR. Comparando estos procesos, el APR se lleva a cabo en condiciones más suaves, lo que implica que consume menos energía [67], ya que la alimentación no requiere su vaporización como ocurre con el reformado en fase vapor [62, 92]. La producción de H₂ in situ es otro beneficio, porque se evitaría usar el H₂ molecular como alimentación, debido a los inconvenientes inherentes en cuanto a su manipulación, debido a su alta difusividad, explosividad e inflamabilidad, especialmente cuando se trabaja a altas presiones [62, 73, 90]. Por tanto, la hidrogenólisis sin aporte externo de H₂ es un proceso más seguro y sostenible [67, 93].

El proceso CTH se puede llevar a cabo a bajas temperaturas y presiones, produciendo gases y líquidos mediante el uso de moléculas orgánicas reductoras como el metanol, 1-propanol, etanol, 2-butanol, ácido fórmico, 2-propanol, tert-butanol y 1-butanol, como donoras de hidrógeno in situ [67, 94, 95]. Sin embargo, durante el proceso se generan varios subproductos (CO₂, CO, CH₄, acetato de etilo, 1-butanol y 1,1-dietoxietano, entre otros, dependiendo de la molécula donora) difíciles de separar y, en ocasiones, se precisan de métodos de separación costosos [67, 94]. En general, el ácido fórmico puede considerarse un agente prometedor en este proceso, ya que cuando se descompone sólo produce CO₂ como subproducto, y este compuesto se puede separar fácilmente de los productos líquidos [95].

La Figura 2.11 muestra el mecanismo general de reacción durante el CHT de glicerol usando alcoholes como moléculas donoras de H₂: (1) Primero, el alcohol se adsorbe en la superficie de los centros metálicos y el enlace O-H se disocia para generar átomos de H activos. Al mismo tiempo, los alcoholes se transforman en sus respectivos productos primarios ya sea en acetona, formaldehído y acetaldehído, etc. (2) El O de la posición central de los -OH del glicerol también se adsorbe y se activa en centros metálicos para producir 1,3-dihidroxiisopropóxido, que luego es atacado por los protones (formado a partir del alcohol) en el centro activo del metal, generando 1,2-PDO y H₂O mediante una hidrogenólisis directa, en el caso que haya elevada concentración de H₂ atómico. En caso contrario (faltan protones activos o hay una concentración baja de H₂ atómico), el intermedio 1,3-dihidroxiisopropóxido puede interactuar con los centros ácidos del catalizador y liberar un radical OH del carbono primario (deshidratación) para formar acetol. Luego, el acetol se hidrogena mediante un H adsorbido en centros metálicos, produciendo 1,2-PDO. Por tanto, para mejorar la selectividad a 1,2-PDO es necesario mayor concentración de protones [67, 73]. Para que el CTH sea selectivo y eficiente, la activación tanto del donador de H como del receptor de H debe ocurrir en centros adyacentes y la proporción entre la molécula donora de H₂ y el glicerol juega un papel fundamental en el proceso. Además, si los átomos de H activos in situ no se adsorben en los centros contiguos a una molécula de glicerol, se combinarían eventualmente para dar H₂ molecular [67].

Como se requieren centros adyacentes para el donador y el receptor durante la hidrogenólisis de glicerol usando una molécula donora de H₂, es más sensible a la desactivación de los centros activos de metales por deposición de coque que la hidrogenólisis de glicerol con H₂ molecular. La deshidratación de glicerol en los centros ácidos es el paso que controla la velocidad de reacción, ya que el acetol formado interactúa con las especies de hidrógeno generadas a partir del hidrógeno molecular, hidrogenándose rápidamente en los centros metálicos. Por lo que, aunque el número de centros metálicos se reduce con el tiempo debido a la formación de coque, quedarían los centros suficientes para la rápida hidrogenación del acetol. Por ende, la disminución de los centros activos de metales por deposición de coque no afectaría significativamente a la formación de 1,2-PDO a través de la hidrogenación de acetol [73]. El desarrollo de un catalizador bifuncional eficaz que pueda mejorar simultáneamente la producción de hidrógeno in situ y la reacción de hidrogenólisis es la clave de éxito del proceso de CTH. Cabe señalar que el proceso CTH requiere tanto del compuesto donador de H₂ adicional como de una cantidad adecuada de agua en el glicerol que se emplea en la alimentación.

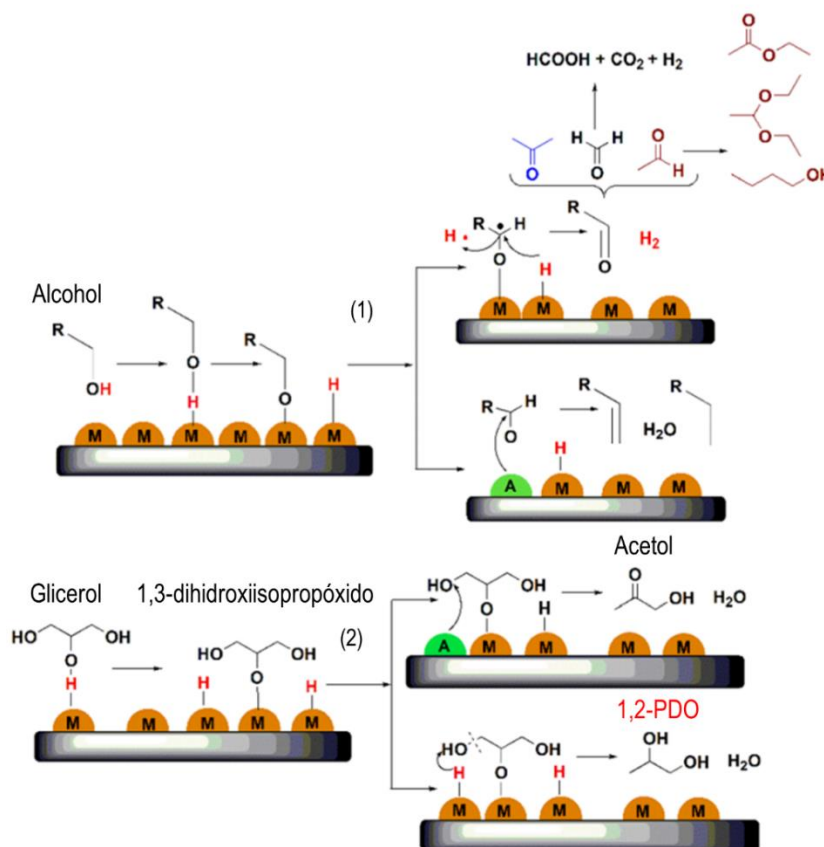


Figura 2.11. Mecanismo general de reacción propuesto para la hidrogenólisis de glicerol usando alcoholes como moléculas donoras de H₂. Los centros ácidos son las A, los centros metálicos son las M y las especies H son las H. Extraído del trabajo de Mane y cols. [67].

En este caso, hay también una variedad de publicaciones sobre el CTH de glicerol utilizando diferentes catalizadores mono- o bi- metálicos como Cu, Ni , Pt y Pd soportados en diversos materiales como Al₂O₃, zeolita, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂, CeO₂ y ZrO₂,

entre otros, y llevados a cabo en reactores discontinuos/semicontinuos [63, 73, 96-100] y muy pocos en continuos [90], algunos ejemplos están recogidos en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Trabajos de investigación en hidrogenólisis de glicerol usando moléculas donoras de H₂.

| Catalizador | Calcínación | | H donador | Condiciones de reacción | | | | X _{gly} (%) | Selectividad (%) | | | Ref. |
|---|----------------------|--|-----------|-------------------------|---------|-------|----------------------|----------------------|------------------|------|-----|-------|
| | T (°C)/t (h) (Prep.) | | | T (°C) | P (bar) | t (h) | F _{gly} (%) | | PG | HA | EG | |
| Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 320 °C) | 450/4 (SG) | | 2-PrOH | 220 | 45 | 24 | 4' | 2,0 | 7,5 | 60,3 | - | [73] |
| Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 450 °C) | 450/4 (SG) | | 2-PrOH | 220 | 45 | 24 | 4' | 31,8 | 50,4 | 32,6 | - | [73] |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 450/3 (SG) | | MeOH | 250 | 35 | 1 | 9' | 16,3 | 14,1 | 40,6 | 2,3 | [63] |
| Pt/8Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 450/3 (SG) | | MeOH | 250 | 35 | 1 | 9' | 90,9 | 44,0 | 3,6 | 4,7 | [63] |
| Pt/58Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 450/3 (SG) | | MeOH | 250 | 35 | 1 | 9* | 93,8 | 43,8 | 8,3 | 3,4 | [63] |
| 30Ni-20Cu/g-Al ₂ O ₃ | 400/4 (IWI) | | 2-PrOH | 230 | 35 | - | 10'' | 77,9 | 65,6 | 13,7 | - | [90] |
| 30Ni-20Cu/TiO ₂ | 400/4 (IWI) | | 2-PrOH | 230 | 35 | - | 10'' | 84,6 | 74,1 | 11,2 | - | [90] |
| 8Ni-28Cu/Al ₂ O ₃ | 450/4 (SG) | | AF | 220 | 45 | 10 | 20' | 33,5 | 85,9 | 6,7 | - | [98] |
| 35Cu/Al ₂ O ₃ | 450/4 (SG) | | AF | 220 | 45 | 16 | 4' | 29,2 | 75,5 | 11,2 | - | [100] |
| 28Ni-7Cu/Al ₂ O ₃ | 450/4 (SG) | | AF | 220 | 45 | 16 | 4' | 47,7 | 74,3 | 2,4 | - | [100] |
| 35Ni/Al ₂ O ₃ | 450/4 (SG) | | AF | 220 | 45 | 16 | 4' | 53,0 | 42,0 | 1,8 | - | [100] |

- Método de preparación (Prep.): IWI (impregnación por humedad incipiente), SG (sol-gel).
- Alimentación (F_{gly} (% en peso)): ' (Discontinua/Semicontinua) y '' (Continua).
- Moléculas donoras de H₂: 2-PrOH (2-propanol), MeOH (metanol) y AF (ácido fórmico).
- Productos: PG (1,2-PDO), HA (Acetol) y EG (Etilenglicol).
- T_{red} = temperatura de reducción.
- Sin información (-).

El proceso en fase acuosa de hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR (en adelante APH sin adición externa de H₂), es el otro tipo de proceso de hidrogenólisis sin aporte externo de H₂, objeto de estudio de este trabajo para la producción de 1,2-PDO. En este proceso, se acoplan simultáneamente el proceso de hidrogenólisis y el APR, permitiendo la producción de gases y líquidos. De forma general, este proceso se lleva a cabo en condiciones similares al APR (200 – 250 °C y 20 – 50 bar) [75]. En el apartado 2.4.2 se detalla el proceso APR.

Generalmente, el mecanismo para la producción de 1,2-PDO mediante el APH de glicerol sin adición externa de H₂ es el propuesto por Dasari y cols. [88], que implica la deshidratación de glicerol a acetol, que se supone que ocurre preferentemente en centros ácidos. Seguidamente, la hidrogenación de acetol produce 1,2-PDO utilizando el H₂ generado in situ mediante APR, y ocurre en los centros metálicos (ruta de la hidrogenólisis, Figura 2.12).

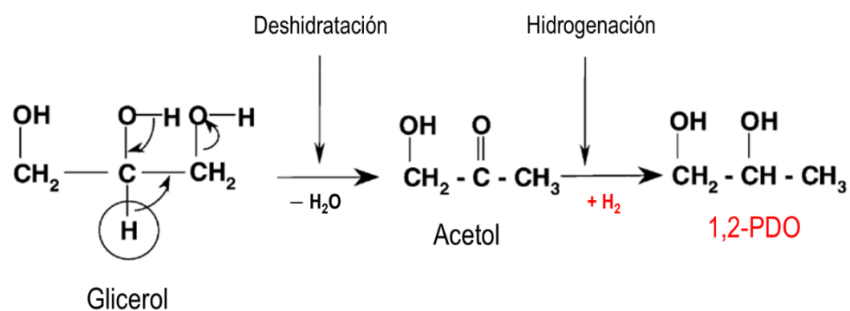


Figura 2.12. Mecanismo propuesto para la conversión de glicerol a 1,2-PDO. Extraído del trabajo de Dasari y cols. [88].

Durante el APH de glicerol sin adición externa de H₂ para la producción de líquidos, también ocurre una ruta secundaria importante, que produce etilenglicol como intermedio y se ha analizado en muchos trabajos [101-103]. En la segunda ruta, el glicerol se deshidrogena a gliceraldehído, cuya descarbonilación adicional genera el etilenglicol (Figura 2.13). Luego, este etilenglicol (EG) puede reaccionar, dando lugar a otros compuestos como metanol y etanol [102-105]. También, en dicha ruta se libera H₂ que luego se utiliza en la ruta de la hidrogenólisis.

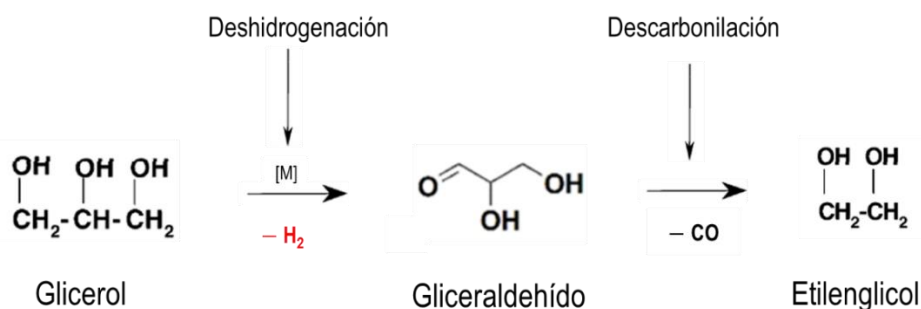


Figura 2.13. Posible mecanismo de reacción de la conversión de glicerol a etilenglicol. [M] corresponde a centros metálicos. Adaptado del trabajo de Pandya y cols. [105].

El APH de glicerol sin adición externa de H₂ es un proceso bastante desafiante debido a la necesidad de desarrollar catalizadores bifuncionales capaces de promover la transformación del glicerol con escisiones simultáneas de C-O y C-H. También, existe el reto en cuanto a la selectividad al utilizar H₂ in situ, ya que la escisión del enlace C-O seguida de la hidrogenación conduce a la producción de alcanos (especialmente al operar a bajas temperaturas) y la escisión del enlace C-O a través de la deshidratación catalizada por centros ácidos asociados con el soporte del catalizador o protones en el medio acuoso seguida de la hidrogenación promueve la formación de 1,2-PDO [67]. Por ende, es importante el desarrollo de catalizadores, ya sean mono- o bi-metálicos capaces de promover de manera selectiva la producción de 1,2-PDO, con el adecuado equilibrio entre los centros metálicos y la acidez que proporciona el soporte. Los centros metálicos proporcionan la función tanto de deshidrogenación (escisión C-H) como hidrogenación (hidrogenación C=O), mientras que los centros ácidos facilitan la función de deshidratación (escisión C-O) [106].

Yun y cols. [107] estudiaron la hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR utilizando catalizadores Cu-Ni soportados sobre alúmina mesoporosa (MA). Analizaron la estabilidad/reutilización de los catalizadores, y observaron diferentes comportamientos en función de la adición o no de H₂ externo. Tras 3 reciclos (3 h/ciclo) usando los catalizadores disminuyó la conversión de glicerol con la adición de H₂ externo. En cambio, cuando se analizó la estabilidad de los catalizadores sin aporte de H₂ externo durante 10 h de reacción, aumentó la conversión de glicerol con el incremento del contenido de Ni en el catalizador. Después de las 10 h, el catalizador 9Cu-1Ni/MA mostró el valor más alto de selectividad de 1,2-PDO, pero el rendimiento a 1,2-PDO fue mayor con el catalizador 7Cu-3Ni/MA que con los otros. Además, se comprobó que el catalizador 10Cu/MA presentó resultados catalíticos adecuados (conversión de glicerol =

62,4 % y selectividad a 1,2-PDO = 52,8 %), siendo el catalizador 9Cu/MA el mejor para la producción de 1,2-PDO (conversión de glicerol = 76,6 % y selectividad a 1,2-PDO = 55,3 %) durante el APR de glicerol con adición externa de H₂, aunque el catalizador Ni/MA exhibió la mayor conversión de glicerol (~ 80 %) pero la peor selectividad (24,3 %) debido a que el Ni promueve la escisión C-C. Por ende, se analizó que la adición de Ni favorece la producción de H₂ en el medio de reacción, y que tanto la relación Cu/Ni como las condiciones de operación (con o sin H₂ externo) son factores importantes para tener en cuenta.

Recientemente, Pandya y cols. [105] exhibieron el efecto de la temperatura de activación en la hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR utilizando catalizadores basados en Ni (10 % en peso) y soportados sobre Al₂O₃. Propusieron el mecanismo de reacción representado en la Figura 2.14, según la temperatura de activación (400, 600 y 800 °C). Observaron que una temperatura de activación del catalizador Ni/Al₂O₃ muy baja o demasiado alta no fue adecuada para la producción de 1,2-PDO, siendo el catalizador más activo el reducido a una temperatura intermedia (Ni/Al₂O₃-600). La protonación del grupo -OH terminal del glicerol facilita la ruptura del enlace C-O seguida de una hidrogenación posterior para producir 1,2-PDO en centros metálicos (A). A una baja temperatura de activación se favoreció principalmente reacciones de deshidratación hacia la producción de acetol (B). Sin embargo, a temperatura muy alta predominaba la reacción de deshidrogenación seguida de la de descarbonilación hacia la producción de etilenglicol, que implica la escisión C-C (C). El reto consiste en mantener el equilibrio entre los productos de deshidratación/hidrogenación y los productos de deshidrogenación, ya que el hidrógeno producido durante el APR es transferido al carbono terminal del glicerol y tanto el glicerol como el hidrógeno experimentan una reacción superficial en los centros metálicos de Ni. Los resultados obtenidos en este trabajo están recogidos en la Tabla 2.6.

Actualmente, hay muchos trabajos publicados sobre hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR utilizando diferentes catalizadores mono- o bi-metálicos como Cu, Ni, Pt y Ru soportados en varios materiales como Al₂O₃, SiO₂, Zeolita, TiO₂ y boehmita, entre otros, llevados a cabo en reactores discontinuos [78, 101-103, 105, 107, 108] y pocos estudios en reactores continuos [90, 93, 101, 106, 109]. En la Tabla 2.6 se muestran ejemplos de trabajos de investigación sobre este proceso.

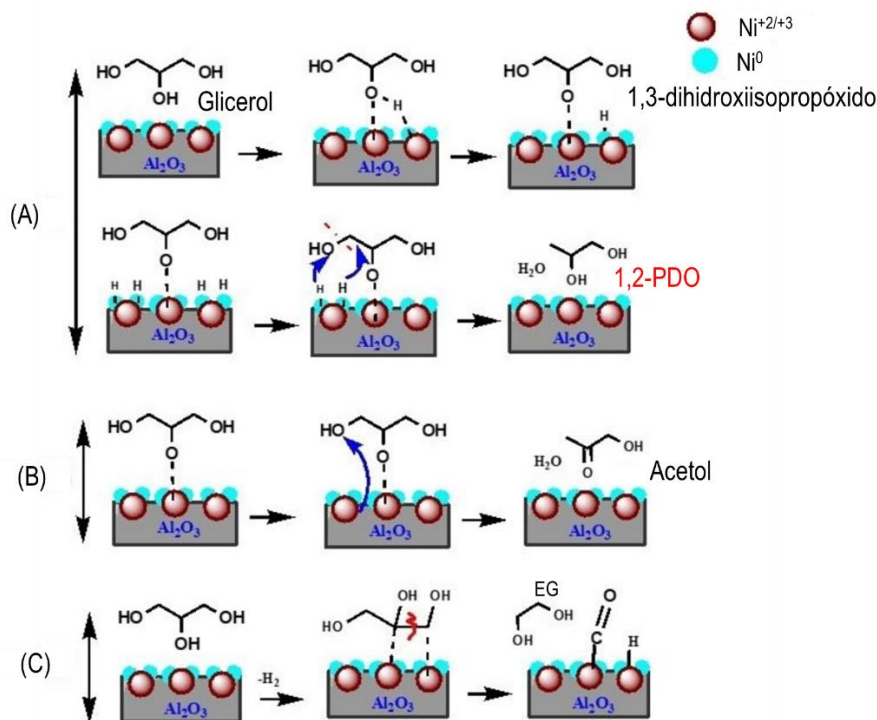


Figura 2.14. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR utilizando catalizadores Ni/Al₂O₃. (A) Deshidrogenación seguida de hidrogenación; (B) Deshidratación y (C) Deshidrogenación seguida de descarbonilación de glicerol. Extraído del trabajo de Pandya y cols. [105].

Tabla 2.6. Trabajos de investigación en hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR.

| Catalizador | Calcinción | Condiciones de reacción | | | | | Selectividad (%) | | | Ref. |
|---|----------------------|-------------------------|---------|-------|----------------------|----------------------|------------------|------|------|-------|
| | T (°C)/t (h) (Prep.) | T (°C) | P (bar) | t (h) | F _{Gly} (%) | X _{gly} (%) | PG | HA | EG | |
| Cu/Boehmita | - | 200 | 40 | 6 | 80' | 4,7 | 84,4 | 14,2 | - | [78] |
| 65Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | Comercial | 240 | 33,5 | 4 | 10' | 76 | 69 | ~ 8 | ~ 9 | [103] |
| 65Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | Comercial | 240 | 80 | 4 | 10 ^{BIO} | 90,6 | 43,8 | 4,6 | 10,4 | [102] |
| 10Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 400 °C) | 400/3 (WI) | 220 | 21,4 | 5 | 10' | 35 | 30 | 53 | 5 | [105] |
| 10Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 600 °C) | 400/3 (WI) | 220 | 21,4 | 5 | 10' | 39 | 40 | 30 | 6 | [105] |
| 10Ni/Al ₂ O ₃ (T _{red} = 800 °C) | 400/3 (WI) | 220 | 21,4 | 5 | 10' | 45 | 27 | 29 | 7 | [105] |
| 2,7Pt/NaY | -(IM) | 230 | - | 4 | 20' | 58,8 | 41,5 | - | - | [108] |
| 2,7Pt/NaY | -(IM) | 230 | - | 1 | 20' | 18,1 | 25,0 | - | - | [108] |
| 30Ni-20Cu/g-Al ₂ O ₃ | 400/4 (IWI) | 230 | 35 | 1 | 5'' | 25,7 | 28,9 | 17,2 | - | [90] |
| 30Ni-20Cu/TiO ₂ | 400/4 (IWI) | 230 | 35 | 1 | 5'' | 30,3 | 32,7 | 15,0 | - | [90] |
| NiCeZr | 500/4 (IM) | 235 | 35 | 3 | 10'' | 6,3 | 0,0 | 63,8 | 36,2 | [106] |
| NiCeZr | 500/4 (CP) | 235 | 35 | 3 | 10'' | 75,3 | 50,0 | 18,7 | 5,4 | [106] |

- Método de preparación (Prep.): CP (coprecipitación), IWI (impregnación por humedad incipiente), IM (impregnación) y WI (impregnación húmeda).
- Alimentación (F_{Gly} (% en peso)): ' (Discontinua/Semicontinua), '' (Continua) y ^{BIO} (glicerol crudo).
- Productos: PG (1,2-PDO), HA (Acetol) y EG (Etilenglicol).
- T_{red} = temperatura de reducción.
- Sin información (-).

Teniendo en cuenta todo lo explicado anteriormente, el producto principal del proceso de hidrogenólisis, ya sea con o sin aporte externo de H₂, es 1,2-PDO y, seguidamente, acetol y etilenglicol.

El 1,2-PDO ($C_3H_8O_2$), también llamado propilenglicol, es un producto químico importante que se utiliza principalmente en resinas de poliéster insaturado, alimentos, cosméticos, productos farmacéuticos, detergentes líquidos, fluidos funcionales (para anticongelantes, transferencia de calor y descongelante), pinturas, humectante para tabaco, productos de higiene personal y alimentos para animales, entre otros [66, 88, 92, 110]. De manera particular, el mercado de los anticongelantes y descongelantes derivados del 1,2-PDO está creciendo, como consecuencia de la preocupación por la toxicidad (a seres humanos o animales) de los productos a base de etilenglicol [88, 92]. La primera descripción del propilenglicol fue realizada por *Wurtz* en 1859 [111]. Convencionalmente, el 1,2-PDO se produce mediante la hidratación de óxido de propileno derivado del propileno mediante el proceso de clorhidrina o el proceso de hidropéroxido. Estos procesos no son ecológicos, ya que requieren de gran cantidad de agua para la separación y purificación del 1,2-PDO de los subproductos generados como di- y tri-propilenglicol [67, 88, 110]. Sin embargo, actualmente, las empresas como Archer Daniels Midland y Oleon en colaboración con BASF, comercializan 1,2-PDO producido a partir de glicerol [63, 66]. Por lo que, es un paso a la economía verde y la reducción de los problemas medioambientales existentes derivados por el uso de combustibles fósiles.

El acetol ($C_3H_6O_2$), también llamado hidroxiacetona, se utiliza para obtener productos como propilenglicol, acetona, acroleína, derivados de furano y propionaldehído (propanal). También, se usa en la industria alimentaria, textil o cosmética. El acetol puede producirse mediante la deshidratación de glicerol o por deshidrogenación de 1,2-PDO [112].

El etilenglicol ($C_2H_6O_2$), se usa principalmente como anticongelante en radiadores de automóviles, y como materia prima para la producción de fibras de poliéster. Otros usos en menor medida serían como plastificante, suavizante, disolvente, fluido hidráulico y humectante. El etilenglicol se utilizó por primera vez industrialmente, en lugar del glicerol, durante la Primera Guerra Mundial como intermedio para explosivos (dinitrato de etilenglicol). Se puede producir mediante varios métodos como la hidrólisis de óxido de etileno u oxidación directa de etileno. Entre 1940 y 1963, se obtenía a partir de monóxido de carbono o formaldehído, pero estos métodos no se usan actualmente [113].

2.4.2 Producción de H_2 a partir del reformado en fase acuosa (APR) de glicerol

El hidrógeno es el elemento más simple y abundante del universo, pero es raro encontrarlo en forma de gas libre (H_2 molecular) en la Tierra [102]. El H_2 se considera una energía limpia, ya que sólo emite agua tras su combustión [114, 115]. Puede utilizarse en diversas tecnologías, como las pilas de combustible para la producción de electricidad o en los motores de combustión interna [10, 58]. Tiene un amplio abanico en aplicaciones como materia química y/o por sus propiedades energéticas. Se puede usar en la industria farmacéutica para la fabricación de vitaminas, tensoactivos y adhesivos; en la industria electrónica destaca en procesos de fabricación de semiconductores; en la industria alimentaria para la hidrogenación de grasas y aceites, entre otras aplicaciones, teniendo mayor demanda en las industrias de fertilizantes y de petróleo [30]. En este contexto, la

producción de H₂ ‘renovable’ sería una alternativa prometedora para la industria de biodiésel, ya que proporcionaría valor añadido a la economía del biocombustible, obteniendo un vector energético a partir de un residuo de la industria (glicerol).

En la Figura 2.15 se observa como en los últimos 10 años han aumentado drásticamente los estudios relacionados con la producción de H₂ a partir de glicerol, de acuerdo con la base de datos *Scopus*. Existen muchas rutas de reformado de glicerol a H₂ como es el reformado autotérmico (ATR, *auto-thermal reforming*, [58, 116]), el reformado en fase acuosa (APR, [57, 74, 117-120]) y el reformado con vapor (SR, *steam reforming*, [121-125]). Por ejemplo, el grupo de Dumesic analizó [126, 127] la posibilidad de convertir glicerol a H₂ y CO₂, como productos principales, mediante el proceso de APR y llevando a cabo la reacción a temperaturas en torno a 227 °C y a presiones alrededor de 35 bar, e investigaron este proceso por primera vez en el año 2002 [57].

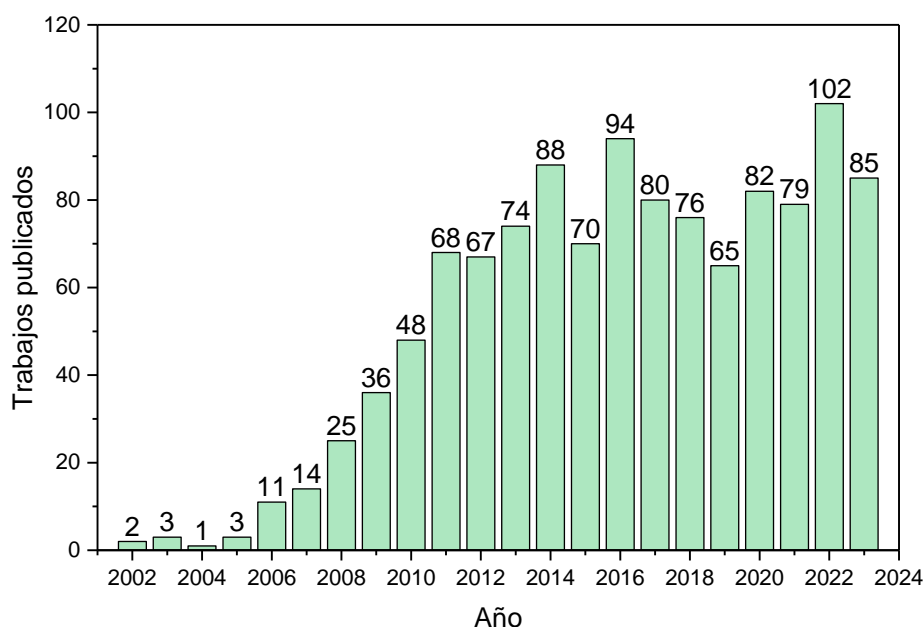


Figura 2.15. Trabajos publicados entre el año 2002 y actualmente (año 2023) que contienen ‘reformado de glicerol’ en su resumen, palabras claves y título. Adaptado de la fuente: Scopus [128].

Generalmente, el APR es un proceso catalítico llevado a cabo a presiones moderadas (20 – 50 bar) y temperaturas relativamente bajas (200 – 270 °C) [75], obteniendo gases y líquidos. Producir H₂ mediante APR de glicerol tiene muchas ventajas con respecto a los métodos de reformado existentes como el SR [4, 117, 126, 129-132]:

- Es energéticamente eficiente frente al SR porque tanto el glicerol como el agua no se vaporizan antes de introducirlos al reactor.
- El reformado se realiza en fase acuosa, siendo beneficioso porque la mayoría de los líquidos derivados de biomasa no se vaporizan fácilmente.
- Se realiza a presiones moderadas en las que el gas efluente rico en H₂ que se produce, se podría purificar de manera eficaz mediante adsorción por cambio de presión (PSA, *pressure swing adsorption*) o tecnologías de membrana, y

el dióxido de carbono obtenido también se podría separar eficazmente mediante captura de CO₂ o uso como producto químico.

- Los compuestos oxigenados de interés que se alimentan al APR no son inflamables ni tóxicos, lo que permite almacenarlos y manipularlos de forma segura.
- Es termodinámica y cinéticamente factible para la producción de H₂ con baja concentración de CO (la reacción de *water-gas-shift* está favorecida) en un solo reactor químico, que es importante considerar en las aplicaciones de pilas de combustibles.
- Se lleva a cabo a bajas temperaturas, que minimizan las reacciones de descomposición indeseadas que normalmente ocurren a temperaturas elevadas.
- No se necesitan reactores múltiples para la producción de H₂ y CO₂ a partir de glicerol como sucede con el reformado con vapor de hidrocarburos, por lo que, reducen el coste de los reactores.

Además, Khodabandehloo y cols. [133] estudiaron la evaluación tecno-económica de los procesos de SR y APR, y concluyeron que el APR era más rentable.

El APR de glicerol es un proceso endotérmico [31], en cuyo proceso ideal produce siete moles de H₂ y tres moles de CO₂ por mol de glicerol, combinando las reacciones de la descomposición de glicerol y *water-gas-shift* (WGS) [4, 129] (reacciones de 2.1 a 2.3). El proceso implica principalmente la ruptura de enlaces C-C, para formar especies adsorbidas (especialmente CO, reacción 2.1), seguida de la conversión de CO a H₂ que se lleva a cabo mediante la reacción de WGS (reacción 2.2), aumentando la producción de H₂ y eliminando el CO de la superficie del catalizador [126].

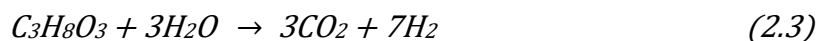
Descomposición de glicerol a H₂ y CO (ruptura del enlace C-C):



WGS:

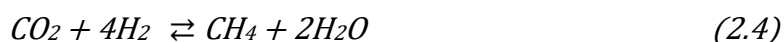


APR ideal:



La producción de H₂ y CO₂ por APR a bajas temperaturas puede ir acompañada de reacciones secundarias como la de metanación (reacciones de 2.4 a 2.6, exotérmicas) y/o *Fischer-Tropsch*, que podrían generar metano y otros alcanos (como C₂H₆ y C₃H₈) mediante reacciones de ruptura de enlaces C-O, y reduciendo la selectividad a H₂ [31, 134], y pueden estar más favorecidas en función del tipo de catalizador que se utiliza durante el proceso.

Las reacciones de metanación son las siguientes:





Por tanto, el gran desafío de la producción de H₂ mediante APR de glicerol consiste en el desarrollo de catalizadores capaces de garantizar la producción de H₂, es decir, catalizadores eficientes y muy activos que promuevan las reacciones de reformado (escisión del enlace C-C seguida de la reacción WGS) en las condiciones de operación, e inhiban las reacciones de producción de alcanos (escisión de enlaces C-O seguida de la hidrogenación), especialmente el CH₄ [126].

Menezes y cols. [119] estudiaron la influencia de diferentes soportes óxidos (MgO, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂) sobre los catalizadores basados en Pt en el APR de glicerol (1 % en peso). Observaron que los catalizadores Pt/MgO y Pt/ZrO₂ presentaron los mejores resultados de actividad para la producción de H₂ debido a la naturaleza básica de los óxidos, favoreciendo la reacción WGS e inhibiendo la formación de metano. Por ejemplo, se obtuvo 26 % de conversión de glicerol y 62,7 % de selectividad a H₂ con el catalizador Pt/ZrO₂ (el mejor de todos los catalizadores estudiados).

Del mismo modo, Guo y cols. [4] analizaron el efecto de las propiedades básicas del soporte sobre la producción de H₂ mediante el APR de glicerol (5 % en peso) utilizando catalizadores basados en Pt. Analizaron la relación entre la reacción de WGS y el APR, concluyendo que los centros básicos favorecen la reacción de WGS y a su vez el APR. Por ende, mostraron que los catalizadores que favorecieron más la producción de H₂ fueron los de soportes más básicos (MgO y Al₂O₃) en el siguiente orden: Pt/MgO > Pt/Al₂O₃ > Pt/CeO₂ > Pt/TiO₂. Asimismo, propusieron un mecanismo para la producción de gases durante el APR de glicerol teniendo en cuenta sus resultados experimentales y el fundamento teórico del proceso, que se representa en la Figura 2.16. Primero, se deshidrogena la molécula de glicerol adsorbida a las especies *C₃H_xO₃ adsorbidas. Después, se produce la escisión del enlace C-C para formar las especies *CH₂O adsorbidas, que podrían deshidrogenarse para formar *CO adsorbido. El *CO adsorbido se eliminaría mediante la reacción de WGS para producción H₂ y CO₂, en caso contrario, se tendría la formación de CO mediante la desorción de *CO.

En la actualidad, existen muchas investigaciones publicadas sobre APR de glicerol usando catalizadores mono- o bi-metálicos como Pt, Ni, Cu, Mg, Co, Ce, Sn y Mg soportados sobre diversos materiales como Al₂O₃, La₂O₃, MgO, TiO₂, C, CeO₂ y SiO₂ y llevados a cabo en reactores continuos [59, 117, 118, 123, 129, 130, 135-145] y, en este caso, menos en reactores discontinuos/semicontinuos [2, 79, 104, 119, 120, 131, 146-148]. La Tabla 2.7 recoge algunos de los trabajos publicados sobre la producción de H₂ mediante el APR de glicerol.

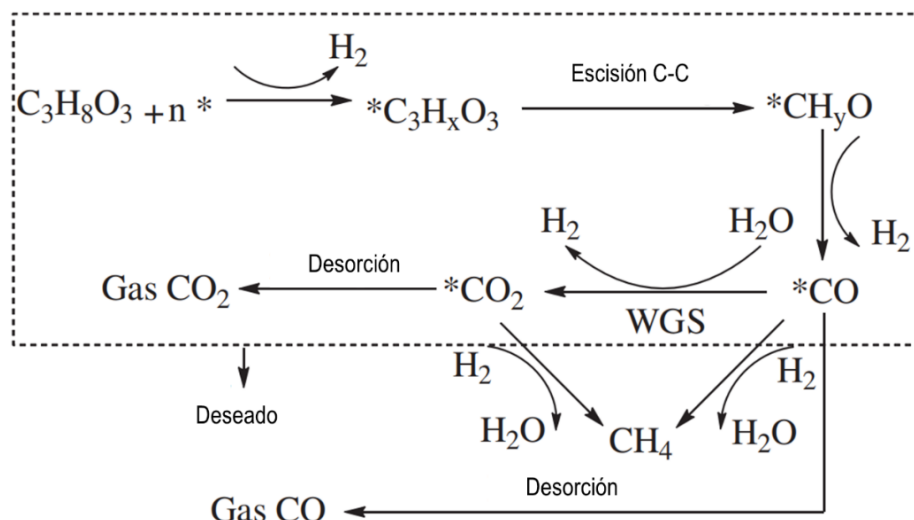


Figura 2.16. Mecanismo propuesto para la producción de gases durante el APR de glicerol. Extraído del trabajo de Guo y cols. [4].

Tabla 2.7. Trabajos de investigación en reformado en fase acuosa de glicerol.

| Catalizador | Calcínación | Condiciones de reacción | | | | X_{gly} (%) | Y_{H_2} (%) | Ref. |
|---|----------------------|-------------------------|---------|-------|----------------------|---------------|-----------------|-------|
| | T (°C)/t (h) (Prep.) | T (°C) | P (bar) | t (h) | F_{gly} (%) | | | |
| 5Pt/g-Al ₂ O ₃ | Comercial | 225 | 29 | 3 | 6,85* | 100 | 65 ^s | [148] |
| 5Pt/g-Al ₂ O ₃ | Comercial | 225 | 29 | 3 | 6,85 ^{BIO} | 40 | 16 ^s | [148] |
| 5Pt/C | Comercial | 225 | 29 | 3 | 6,85 ^{BIO} | 99 | 60 ^s | [148] |
| 5Pt/Al ₂ O ₃ | Comercial | 240 | 33,5 | 4 | 1* | 68 | 16,5 | [120] |
| 5Ni/Al ₂ O ₃ -MgO | 600/6 (CP) | 250 | 50 | 25 | 10** | 92 | 70 | [138] |
| 28Ni/Al-La | - (CP) | 238 | 39 | 3 | 15 ^{BIO} ** | 99 | 47 | [135] |
| 28Ni/Al | - (CP) | 227 | 34 | 5 | 5** | 72 | 6,8 | [59] |
| 1Cu-12Ni/MWNT | 500/2 (IM) | 240 | 40 | 3-110 | 1** | 84 | 65,5 | [143] |
| 1Pt-6Ni/3CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 600/3 (IM) | 240 | 40 | 5-20 | 1** | 96 | 86 | [144] |
| 33NiAl ₂ O ₄ (T _{red} =300 °C) | 850/4 (CP) | 250 | 45 | 2 | 10** | 0,1 | 0,7 | [129] |
| 33NiAl ₂ O ₄ (T _{red} =600 °C) | 850/4 (CP) | 250 | 45 | 2 | 10** | 68 | 12,3 | [129] |
| 33NiAl ₂ O ₄ (T _{red} =850 °C) | 850/4 (CP) | 250 | 45 | 2 | 10** | 93 | 21,1 | [129] |
| 20Ni-5Cu/MgO | 800/3 (CP) | 250 | 35 | 6 | 10** | 33 | 22,6 | [145] |
| NiCeZr | 500/4 (IM) | 235 | 35 | 3 | 10** | 6,3 | 1,0 | [106] |
| NiCeZr | 500/4 (CP) | 235 | 35 | 3 | 10** | 75,3 | 2,3 | [106] |

- Método de preparación (Prep.): CP (coprecipitación) y IM (impregnación).
- Alimentación (F_{gly} (% en peso)): * (Discontinua/Semicontinua), ** (Continua) y ^{BIO} (glicerol crudo).
- Producto: Y_{H_2} (Rendimiento de H₂) y ^s (Selectividad de H₂).
- T_{red} = temperatura de reducción.

2.4.3 Catalizadores basados en Ni

El gran desafío en el desarrollo de catalizadores para tanto el proceso de hidrogenólisis con H₂ generado in situ mediante APR como el de APR para la producción de 1,2-PDO e hidrógeno a partir de glicerol, respectivamente, es garantizar la selectividad a los productos deseados. Como se ha explicado anteriormente, para la producción de 1,2-PDO es necesario catalizadores bifuncionales capaces de promover de manera selectiva la transformación de glicerol en escisiones simultaneas de C-O y C-H, con el adecuado equilibrio entre los centros metálicos y los ácidos. Para el caso de la producción de H₂ se

necesitan catalizadores con la capacidad de favorecer de manera selectiva el reformado (escisión C-C seguida de la reacción WGS) que, además, está más favorecida con soportes neutros o básicos porque cuanto más ácidos sean los soportes más promueven la producción de alcanos (escisión C-O seguida de la hidrogenación) como analizaron Davda y cols. [126]. Además, Shabaker y cols. [127] estudiaron que la alúmina es un buen soporte para el APR. En este contexto, catalizadores basados en Pt son considerados ideales para dichos procesos, pero por la disponibilidad limitada (para producir H₂ a escala industrial) y alto coste de los metales nobles incitaron a los investigadores a buscar otras alternativas. En este sentido, en los últimos años, los catalizadores basados en Ni también son atractivos para este proceso debido a su bajo coste, gran accesibilidad y buena actividad catalítica a pesar de su tendencia a producir alcanos [105, 126, 141].

Los catalizadores basados en Ni son materiales atractivos para su uso tanto en el APH sin aporte externo de H₂ como en el APR, debido a su alta reactividad y actividad para producir H₂ [93, 140]. Esto es importante debido a que, en el APR, el hidrógeno es el producto deseado y en el APH porque el hidrógeno generado in situ participa en reacciones de hidrogenación aumentando el rendimiento a 1,2-PDO. Además, son sólidos que se han utilizado en una variedad de procesos [75, 81, 109, 122, 149-176]. Del mismo modo, los catalizadores basados en Ni poseen la capacidad de romper activamente el enlace C-C de manera eficiente para producir etilenglicol [82, 86, 177]. Esta capacidad intrínseca de romper activamente el enlace C-C es favorable para el proceso de APR, ya que favorecería la descomposición del glicerol a CO, y este mediante la WGS producir H₂, pero tienen una capacidad de inhibición débil para las reacciones de metanación [104, 129, 132], como se ha explicado anteriormente. La principal desventaja de los catalizadores basados en Ni es la baja estabilidad debido a la deposición de coque y la sinterización de Ni, que provocan la desactivación del catalizador, bloqueando los centros activos y los poros del sólido [82, 176]. Hay muchos estudios que indican que los catalizadores basados en Ni se pueden mejorar y estabilizar empleando ciertos soportes y metales, obteniendo altos rendimientos e inhibiendo la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque [104]. Como durante el proceso de hidrogenólisis, los centros ácidos favorecen la deshidratación de glicerol a acetol y seguida de la hidrogenación de acetol se produce 1,2-PDO sobre centros metálicos, es típico el uso de soportes ácidos como alúmina, zeolitas y sílice-alúmina en el proceso [72].

La alúmina es un material atractivo como soporte debido a su alta superficie específica, que mejora la dispersión del metal. Sin embargo, se sabe que los soportes de alúmina son susceptibles de sufrir desactivación debido a la sinterización de partículas metálicas y la deposición de coque, que afectarían negativamente a su estabilidad a largo plazo [154, 178-180]. La formación de depósitos de carbono se ha relacionado con reacciones de craqueo, polimerización y deshidratación, que ocurren en los centros ácidos de la alúmina, mientras que la sinterización se ha asociado con la transición de la alúmina a una fase cristalina durante la reacción [178]. Además, la alúmina muestra baja estabilidad en condiciones hidrotérmicas de APR, ya que se transforma mediante hidratación en una fase de boehmita (AlO(OH)), más ácida con alteración significativa de su superficie. Esto puede provocar la desactivación del catalizador debido a la

disolución del soporte y la sinterización de las partículas metálicas [139], por lo que, es necesario el diseño de un catalizador hidro-térmicamente estable para su uso en los procesos APH y/o APR. Morales-Marín y cols. investigaron el uso de la espinela de aluminato de Ni (NiAl_2O_4) en el APR de glicerol y analizaron que mejoró la dispersión de la fase metálica y la estabilidad hidrotérmica del soporte.

Muchos investigadores están estudiando el uso de modificadores estructurales de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como Cu, Co, Zn, La, Br y Fe. Igualmente, se han utilizado óxidos básicos como La_2O_3 , CeO_2 , MgO , SiO_2 y CaO para modificar o neutralizar la alúmina ácida [74, 103, 117, 121, 138, 181], desarrollando catalizadores multifuncionales. Asimismo, la adición de promotores básicos como Cs, Ca, Mg, Sr y Ba mejoraría la reacción de WGS porque la disociación de H_2O y la adsorción de CO son promovidas por centros básicos débiles y, también, suprimiría la formación de metano [182], por lo que, son promotores ideales para el proceso de APR.

El CaO no sólo neutraliza los centros ácidos de la alúmina, sino que también favorece la adsorción de H_2O y la movilidad de $-\text{OH}$, acelerando la oxidación de carbono e inhibiendo la deposición de coque [121, 159]. Además, el CaO puede adsorber CO_2 durante la reacción de reformado [104, 159]. Por ejemplo, se ha utilizado el CaO como promotor de catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante el reformado de CH_4 , y favoreció la conversión y disminuyó la deposición de coque [182].

Menezes y cols. [182] estudiaron el efecto de la adición de CaO en los catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante el proceso de reformado de glicerol con vapor de H_2O para producir H_2 . La incorporación de CaO disminuyó la fase de la espinela de Ni (NiAl_2O_4), así como la acidez del catalizador, aumentando las propiedades básicas. Además, fue el catalizador más estable durante 30 h en comparación con los catalizadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, obteniendo un rendimiento a H_2 igual a 35 %.

Bastan y cols. [138] analizaron que los catalizadores de óxidos mixtos ($\text{Ni}/\text{Al}_x\text{Mg}_y$) y el catalizador Ni/Mg eran relativamente más estables durante 25 h de tiempo de reacción que el catalizador Ni/Al durante el APR de glicerol. Además, obtuvieron las mejores conversiones de glicerol con los catalizadores con soportes de óxidos mixtos, y lo mismo para la selectividad hacia la producción de H_2 en comparación con los catalizadores Ni/Mg y Ni/Al , teniendo en cuenta el siguiente orden: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{Mg}_1 > \text{Ni}/\text{Al}_1\text{Mg}_1 > \text{Ni}/\text{Al}_1\text{Mg}_2 > \text{Ni}/\text{Al} > \text{Ni}/\text{Mg}$. Por lo que, los resultados revelaron que los soportes de óxidos mixtos tenían una buena estabilidad y actividad para convertir el glicerol en hidrógeno mediante APR.

Iriondo y cols. [151] investigaron el proceso de APR de glicerol utilizando catalizadores monometálicos (Ni o Pt) y bimetálicos (PtNi) soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con La_2O_3 . Observaron que los catalizadores de PtNi fueron los más activos, mientras que los catalizadores de Ni sufrían una desactivación creciente con la temperatura. También, que la presencia de La_2O_3 en los catalizadores mejoró la producción de H_2 .

Morales-Marín y cols. [117] estudiaron el efecto de los promotores (Ce o Mg) en los catalizadores derivados de espinela de NiAl_2O_4 durante el proceso de APR de glicerol. Analizaron que la adición de promotores aumentaba ligeramente la selectividad hacia el hidrógeno, disminuyendo la relación CO/CO_2 y CO/H_2 en los productos en fase gaseosa.

Yfanti y cols. [63] analizaron el efecto del contenido de Fe durante el proceso CTH de glicerol utilizando catalizadores $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y usando metanol como molécula donora de H_2 . La máxima conversión de glicerol (94 %) y la selectividad a 1,2-PDO (44 %) se lograron con el catalizador con más contenido de Fe. Por lo que, se concluyó que la adición de Fe favorece la actividad catalítica y la selectividad para la hidrogenólisis hacia 1,2-PDO como también observaron Soares y cols. [74] cuando estudiaron el efecto de la adición de Fe en los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la hidrogenólisis de glicerol con aporte externo de H_2 y durante el APR. Estudiaron que los catalizadores bimetalicos $\text{Pt}_x\text{-Fe}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraron mejores resultados de selectividad hacia 1,2-PDO que el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, concluyendo también que estos catalizadores bimetalicos son una alternativa viable para la producción de H_2 a baja temperatura (mediante el APR de glicerol). Además, en otro trabajo Soares y cols. [75] exhibieron la producción de 1,2-PDO e hidrógeno mediante la hidrogenólisis convencional y APR de glicerol usando diferentes catalizadores basados en Pt, Pd y Ni soportados sobre Fe_3O_4 , siendo para ambos procesos el siguiente orden de actividad: $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$. El catalizador $1\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ presentó los mejores resultados durante la hidrogenólisis (conversión de glicerol = 81 % y selectividad a 1,2-PDO = 79 %) y el catalizador $2,5\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ durante el APR (conversión de glicerol = 78,9 % y rendimiento a H_2 = 79 %).

El Fe_2O_3 es activo para la deshidratación de glicerol y la transferencia de hidrógeno, produciendo principalmente acetol, acroleína y alcohol alílico (2-eno-1-propanol). También, tiene otros usos en Catálisis como deshidrogenación, fotocátalisis y síntesis de *Fischer-Tropsch*, entre otros [75].

Freitas y cols. [93] estudiaron la hidrogenólisis de glicerol con y sin aporte de H_2 externo utilizando catalizadores bimetalicos de Ni-Cu. Observaron que los catalizadores bimetalicos de Ni-Cu ($\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuNi}/\text{ZSM-5}$) presentaron los mayores resultados de conversión de glicerol (82 – 87 %) con un rendimiento de 1,2-PDO (24 – 27 %) sin adición externa de hidrógeno. También, concluyeron que la presencia de Ni es importante para el reformado de glicerol, obteniendo H_2 in situ que se utiliza para generar 1,2-PDO a partir de la hidrogenación de acetol. Con adición externa de H_2 , el catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_4$ exhibió los mejores resultados de rendimiento a 1,2-PDO (70 %).

Recientemente, Mendonça y cols. [109] analizaron el efecto de la adición de MgO en los catalizadores $\text{Cu-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante el APH sin aporte externo de H_2 . Y obtuvieron la mayor selectividad a 1,2-PDO (~ 50 %) con el catalizador $\text{Cu-Ni}/30\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ después de 6 h de reacción.

El método de preparación también puede influir en las propiedades fisicoquímicas como, por ejemplo, reducibilidad, dispersión del metal, acidez y tamaño de cristalitas del catalizador, entre otras, en la actividad catalítica y estabilidad. Recientemente, Vera-Hincapie y cols. [106] estudiaron la influencia del método de preparación (impregnación,

coprecipitación (con surfactante o sin surfactante) y sol-gel) del catalizador Ni-CeO₂-ZrO₂ tanto en sus propiedades fisicoquímicas como durante el APH de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR. Concluyeron que los catalizadores preparados por el método de coprecipitación favorecieron más la conversión de glicerol (75,3 %) y la selectividad a 1,2-PDO (50 %) que los otros catalizadores preparados por los métodos de sol-gel o impregnación (conversión de glicerol = 6,5 %, selectividad a 1,2-PDO = 0 %), sin embargo, presentaron mayor lixiviación de Ni después de usarlos (especialmente el preparado con surfactante). La actividad catalítica aumentó en el siguiente orden: coprecipitación > sol-gel > impregnación. La alta relación de densidad de centros de metal a ácido dio como resultado altas tasas de conversión de glicerol, demostrando la importancia de mantener un equilibrio adecuado entre los centros ácidos y metálicos. Analizaron que el método de preparación podría influir en la oxidación del níquel, grado de lixiviación y en la formación de depósitos carbonosos.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la preparación de los catalizadores es la temperatura de calcinación. Esta temperatura influye en sus propiedades fisicoquímicas. También, afecta a la estabilidad, el tamaño de partículas y el rendimiento catalítico [183]. A modo de ejemplo, Bian y cols. [184] estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre el reformado seco de CH₄ utilizando catalizadores basados en Ni. Obtuvieron los mejores resultados con el catalizador calcinado a una temperatura intermedia. También, concluyeron que la formación de la espinela NiAl₂O₄ era beneficiosa para la estabilidad y la actividad. Barzegari y cols. [185] analizaron tendencias similares en el reformado seco de propano. Descubrieron que la muestra calcinada a 600 °C mostró el mejor rendimiento catalítico con la mayor superficie específica y dispersión de Ni con suficiente basicidad.

Asimismo, la temperatura de activación de los catalizadores determina la fase metálica activa que presentan, que es un factor clave en la actividad catalítica. Morales-Marín y cols. [129] analizaron que reducir el catalizador NiAl₂O₄ a altas temperaturas (850 °C) favoreció la deshidrogenación de glicerol durante el proceso de APR, que este caso interesaba la producción de H₂. Los resultados de este estudio están también recogidos en la Tabla 2.7. Como se explicó en el apartado 2.4.1, Pandya y cols. [105] estudiaron la influencia de la temperatura de activación del catalizador Ni/Al₂O₃ durante APH de glicerol con H₂ in situ generado mediante APR, concluyendo que la temperatura de activación del catalizador jugaba un papel importante en la producción de 1,2-PDO. El catalizador más activo para la producción de 1,2-PDO fue el Ni/Al₂O₃-600 (reducido a la temperatura intermedia de 600 °C).

La distribución de productos tanto durante el proceso de hidrogenólisis como en el reformado de glicerol viene determinada por una serie de variables como la concentración de glicerol, las impurezas de la alimentación, el tiempo de reacción, la temperatura y presión del sistema, cantidad de catalizador, el flujo de alimentación y la relación masa de catalizador/caudal de glicerol (W/m), entre otras. Existen varios trabajos publicados que abordan la influencia de las variables operacionales durante estos procesos [2, 59, 60, 118, 120, 135, 155, 186, 187] y que aportan información sobre las condiciones adecuadas para maximizar la producción de 1,2-PDO o H₂.

Además, dependiendo de la naturaleza de los compuestos subproductos/intermedios formados durante la reacción (en el reactor), la disolución acuosa en contacto con el catalizador puede ser ácida, neutra o básica. El CO₂ gaseoso disuelto en la solución a altas presiones forma una disolución ligeramente ácida (pH = 4 – 5). Las disoluciones ácidas (pH = 2 – 4) favorecen la formación de alcanos, debido a reacciones de deshidratación catalizadas por ácidos que ocurren en la disolución (seguidas de hidrogenación en el metal). Por otro lado, las disoluciones neutras y básicas generan altas selectividades a H₂ y bajas selectividades a alcanos [126]. A su vez, la acidez de las disoluciones podría ocasionar la lixiviación de los metales [129, 139].

Con estos antecedentes y desde nuestro conocimiento, no existen estudios sobre las propiedades fisicoquímicas y actividad de los catalizadores Ni/Al-Fe en los procesos en fase acuosa a presión (APH y/o APR) de glicerol, ni de los que incorporan Ca en los catalizadores Ni/Al para aportar basicidad e incrementar el rendimiento a H₂ durante estos procesos. Asimismo, hay pocos trabajos sobre la influencia de la temperatura de calcinación en los catalizadores estudiados por diferentes autores en los procesos en fase acuosa a presión de glicerol. Por ende, son objetos de estudio en la presente Tesis Doctoral.

2.5 Bibliografía

- [1] A. Prokaew, S.M. Smith, A. Luengnaruemitchai, M. Kandiah, S. Boonyuen, Biodiesel production from waste cooking oil using a new heterogeneous catalyst SrO doped CaO nanoparticles, *Journal of Metals Materials and Minerals*, 32 (2022) 79-85.
- [2] K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen, Y. Xu, Effect of impurities of CH₃OH, CH₃COOH, and KOH on aqueous phase reforming of glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ catalyst, *Journal of the Energy Institute*, 99 (2021) 198-208.
- [3] P. Marion, B. Bernela, A. Piccirilli, B. Estrine, N. Patouillard, J. Guilbot, F. Jérôme, Sustainable chemistry: how to produce better and more from less?, *Green Chem.*, 19 (2017) 4973-4989.
- [4] Y. Guo, M. Azmat, X. Liu, Y. Wang, G. Lu, Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR, *Applied Energy*, 92 (2012) 218-223.
- [5] B.C. Miranda, Hydrogenolysis of glycerol over Ni-based catalysts, Department of Chemical Engineering, Universitat Rovira i Virgili, 2014, pp. 1-162.
- [6] F. Akram, I. ul Haq, S. Raja, A. Mir, S. Qureshi, A. Aqeel, F. Shah, Current trends in biodiesel production technologies and future progressions: A possible displacement of the petro-diesel, *Journal of Cleaner Production*, 370 (2022).
- [7] Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, Diario Oficial de la Unión Europea, Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado, 23 de abril de 2009. En línea: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2009-81013> (Consulta: 25/09/2023).
- [8] Directiva 2018/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, Diario Oficial de la Unión Europea, Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado, 11 de diciembre de 2018. En línea: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2018-82107> (Consulta: 25/09/2023).
- [9] W. Dwi Prasetyo, Z.A. Putra, M.R. Bilad, T.M.I. Mahlia, Y. Wibisono, N.A.H. Nordin, M.D.H. Wirzal, Insight into the Sustainable Integration of Bio- and Petroleum Refineries for the Production of Fuels and Chemicals, *Polymers*, 12 (2020) 1091.
- [10] A. Fasolini, D. Cespi, T. Tabanelli, R. Cucciniello, F. Cavani, Hydrogen from Renewables: A Case Study of Glycerol Reforming, *Catalysts*, 9 (2019) 722.
- [11] B.A. Tokay, Biomass Chemicals, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.
- [12] P.R. Havilah, A.K. Sharma, G. Govindasamy, L. Matsakas, A. Patel, Biomass Gasification in Downdraft Gasifiers: A Technical Review on Production, Up-Gradation and Application of Synthesis Gas, *Energies*, 15 (2022) 3938.
- [13] D.S. Priya, L.J. Kennedy, G.T. Anand, Emerging trends in biomass-derived porous carbon materials for energy storage application: A critical review, *Materials Today Sustainability*, 21 (2023).

- [14] M.J. Hulsey, Shell biorefinery: A comprehensive introduction, *Green Energy & Environment*, 3 (2018) 318-327.
- [15] R.S.P. M.V. Rodionova, I. Tiwari, R.A. Voloshin, S.K. Zharmukhamedov, H.G. Nam, B.K. Zayadan, B.D. Bruce, H.J.M. Hou, S.I. Allakhverdiev, Biofuel production: Challenges and opportunities, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2016) 8450-8461.
- [16] H. Chowdhury, B. Loganathan, Third-generation biofuels from microalgae: A review, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 20 (2019) 39-44.
- [17] G.M. Mathew, D. Raina, V. Narisetty, V. Kumar, S. Saran, A. Pugazhendhi, R. Sindhu, A. Pandey, P. Binod, Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions, *Science of The Total Environment*, 794 (2021) 148751.
- [18] Y. Zhu, H. Fan, Use of biodiesel in non-road mobile machineries for low-carbon construction: Policy review and lifecycle analysis, *Journal of Cleaner Production*, 421 (2023) 138543.
- [19] A.E.M. Abdelaziz, G.B. Leite, P.C. Hallenbeck, Addressing the challenges for sustainable production of algal biofuels: II. Harvesting and conversion to biofuels, *Environmental Technology*, 34 (2013) 1807-1836.
- [20] V.K. Vaithyanathan, B. Goyette, R. Rajagopal, A critical review of the transformation of biomass into commodity chemicals: Prominence of pretreatments, *Environmental Challenges*, 11 (2023) 100700.
- [21] F.R. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15.
- [22] J. Gardy, M. Rehan, A. Hassanpour, X. Lai, A.-S. Nizami, Advances in nanocatalysts based biodiesel production from non-food feedstocks, *Journal of Environmental Management*, 249 (2019) 109316.
- [23] S. Chozhavendhan, M.V.P. Singh, B. Fransila, R.P. Kumar, G.K. Devi, A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1-2 (2020) 1-6.
- [24] E.A. Mohamed, M.A. Betiha, N.A. Negm, Insight into the Recent Advances in Sustainable Biodiesel Production by Catalytic Conversion of Vegetable Oils: Current Trends, Challenges, and Prospects, *Energy & Fuels*, 37 (2023) 2631-2647.
- [25] S.F. Basumatary, S. Brahma, M. Hoque, B.K. Das, M. Selvaraj, S. Brahma, S. Basumatary, Advances in CaO-Based Catalysts for Sustainable Biodiesel Synthesis, *Green Energy and Resources*, (2023).
- [26] L. Rocha-Meneses, A. Hari, A. Inayat, L.A. Yousef, S. Alarab, M. Abdallah, A. Shanableh, C. Ghenai, S. Shanmugam, T. Kikas, Recent advances on biodiesel production from waste cooking oil (WCO): A review of reactors, catalysts, and optimization techniques impacting the production, *Fuel*, 348 (2023).

- [27] C. Quispe, C. Coronado, J. Carvalho, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 475-493.
- [28] Monika, S. Banga, V. V. Pathak, Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogenous catalysts, *Energy Nexus*, 10 (2023) 100209.
- [29] T. Attarbach, M.D. Kingsley, V. Spallina, Length new trends on crude glycerol purification: A review, *Fuel*, 340 (2023).
- [30] M. Monteiro, C. Kugelmeier, R. Pinheiro, M. Batalha, A. Cesar, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 88 (2018) 109-122.
- [31] Z. Pirzadi, F. Meshkani, From glycerol production to its value-added uses: A critical review, *Fuel*, 329 (2022).
- [32] IEA, *Renewables 2022*, International Energy Agency, 2022. En línea: <https://www.iea.org/reports/renewables-2022/transport-biofuels> (Consulta: 27/09/2023).
- [33] J.A. Zhang, Y.S. Wang, V.L. Muldoon, S.L. Deng, Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 159 (2022).
- [34] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen, Glycerol, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [35] 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 & Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2671-2686.
- [36] H. Pan, Q. Xia, Y. Wang, Z. Shen, H. Huang, Z. Ge, X. Li, J. He, X. Wang, L. Li, Y. Wang, Recent advances in biodiesel production using functional carbon materials as acid/base catalysts, *Fuel Processing Technology*, 237 (2022) 107421.
- [37] M.E. Borges, L. Diaz, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2839-2849.
- [38] M. Verziu, S.M. Coman, R. Richards, V.I. Parvulescu, Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts, *Catalysis Today*, 167 (2011) 64-70.
- [39] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, A. Pardal, G. Martinez, Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1530-1536.
- [40] V. Mutreja, S. Singh, A. Ali, Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts, *Renewable Energy*, 36 (2011) 2253-2258.
- [41] C. Liu, P. Lv, Z. Yuan, F. Yan, W. Luo, The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel, *Renewable Energy*, 35 (2010) 1531-1536.

- [42] Z.Z. Wen, X.H. Yu, S.T. Tu, J.Y. Yan, E. Dahlquist, Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts, *Applied Energy*, 87 (2010) 743-748.
- [43] X. Deng, Z. Fang, Y.H. Liu, C.L. Yu, Production of biodiesel from *Jatropha* oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst, *Energy*, 36 (2011) 777-784.
- [44] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, 92 (2004) 297-305.
- [45] L.P. Christopher, H. Kumar, V.P. Zambare, Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities, *Applied Energy*, 119 (2014) 497-520.
- [46] A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, J. Lazaro, B. Navarrete, Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 1400-1413.
- [47] X. Luo, X. Ge, S. Cui, Y. Li, Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, *Bioresource Technology*, 215 (2016) 144-154.
- [48] M.S. Ardi, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1164-1173.
- [49] C.G. Chol, R. Dhabhai, A.K. Dalai, M. Reaney, Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses, *Fuel Processing Technology*, 178 (2018) 78-87.
- [50] R. Manosak, S. Limpattayanate, M. Hunsom, Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 92-99.
- [51] C. Ningaraju, K.V. Yatish, M.R. Prakash, M. Sakar, G.R. Balakrishna, Simultaneous refining of biodiesel-derived crude glycerol and synthesis of value-added powdered catalysts for biodiesel production: A green chemistry approach for sustainable biodiesel industries, *Journal of Cleaner Production*, 363 (2022) 132448.
- [52] R. Dhabhai, E. Ahmadifeijani, A.K. Dalai, M. Reaney, Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption, *Separation and Purification Technology*, 168 (2016) 101-106.
- [53] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, US Department of Energy (US), United States, 2004.
- [54] H.Y. Zhao, L.P. Zheng, X.W. Li, P. Chen, Z.Y. Hou, Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review, *Catalysis Today*, 355 (2020) 84-95.
- [55] C. Zhou, H. Zhao, D. Tong, L. Wu, W. Yu, Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 55 (2013) 369-453.

- [56] R.S. Varma, C. Len, Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 15 (2019) 83-90.
- [57] R. Cortright, R. Davda, J. Dumesic, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [58] S. Authayanun, A. Arpornwichanop, W. Paengjuntuek, S. Assabumrungrat, Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6617-6623.
- [59] L. Garcia, 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.
- [60] J. Remon, J. Ruiz, M. Oliva, L. Garcia, 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.
- [61] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, P. Arias, Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen - A critical review, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115 (2013) 9-27.
- [62] N. Pandhare, S. Pudi, P. Biswas, S. Sinha, Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over gamma-Al₂O₃ supported copper or nickel monometallic and copper-nickel bimetallic catalysts, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61 (2016) 90-96.
- [63] V. Yfanti, E. Vasiliadou, S. Sklari, A. Lemonidou, Hydrodeoxygenation of glycerol with in situ H₂ formation over Pt catalysts supported on Fe modified Al₂O₃: effect of Fe loading, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92 (2017) 2236-2245.
- [64] Y. Nakagawa, K. Tomishige, Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 179-190.
- [65] A. Gonzalez-Garay, M. Gonzalez-Miquel, G. Guillen-Gosalbez, High-Value Propylene Glycol from Low-Value Biodiesel Glycerol: A Techno-Economic and Environmental Assessment under Uncertainty, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 5723-5732.
- [66] J. Kaur, A.K. Sarma, M.K. Jha, P. Gera, Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues, *Biotechnology Reports*, 27 (2020) e00487.
- [67] R. Mane, Y. Jeon, C. Rode, A review on non-noble metal catalysts for glycerol hydrodeoxygenation to 1,2-propanediol with and without external hydrogen, *Green Chemistry*, 24 (2022) 6751-6781.
- [68] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *Journal of Catalysis*, 303 (2013) 70-79.

- [69] R. Valencia, J.A. Tirado, R. Sotelo, F. Trejo, L. Lartundo, Synthesis of 1,2-propanediol through glycerol hydrogenolysis on Cu-Al mixed oxides, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 116 (2015) 205-222.
- [70] S. Wang, H.C. Liu, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts, *Catalysis Letters*, 117 (2007) 62-67.
- [71] W. Zhou, Y. Zhao, S. Wang, X. Ma, The effect of metal properties on the reaction routes of glycerol hydrogenolysis over platinum and ruthenium catalysts, *Catalysis Today*, 298 (2017) 2-8.
- [72] I. Jimenez-Morales, F. Vila, R. Mariscal, A. Jimenez-Lopez, Hydrogenolysis of glycerol to obtain 1,2-propanediol on Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 117 (2012) 253-259.
- [73] 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.
- [74] A. Soares, G. Perez, F. Passos, Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental*, 185 (2016) 77-87.
- [75] A. Soares, H. Atia, U. Armbruster, F. Passos, A. Martin, Platinum, palladium and nickel supported on Fe₃O₄ as catalysts for glycerol aqueous-phase hydrogenolysis and reforming, *Applied Catalysis a-General*, 548 (2017) 179-190.
- [76] X. Zhang, G. Cui, H. Feng, L. Chen, H. Wang, B. Wang, L. Zheng, S. Hong, M. Wei, Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis, *Nature Communications*, 10 (2019).
- [77] A. Marinoiu, G. Ionita, C.L. Gáspár, C. Cobzaru, D. Marinescu, C. Teodorescu, S. Oprea, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 99 (2010) 111-118.
- [78] 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.
- [79] F. Mauriello, A. Vinci, C. Espro, B. Gumina, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, Hydrogenolysis vs. aqueous phase reforming (APR) of glycerol promoted by a heterogeneous Pd/Fe catalyst, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 4466-4473.
- [80] W.Q. Yu, J. Xu, H. Ma, C. Chen, J. Zhao, H. Miao, Q. Song, A remarkable enhancement of catalytic activity for KBH₄ eating the carbothermal reduced Ni/AC catalyst in glycerol hydrogenolysis, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 493-497.
- [81] A. Kant, Y. He, A. Jawad, X. Li, F. Rezaei, J. Smith, A. Rownaghi, Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta, *Chemical Engineering Journal*, 317 (2017) 1-8.

- [82] S. Pudi, P. Biswas, S. Kumar, B. Sarkar, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Bimetallic Cu-Ni Catalysts Supported on γ -Al₂O₃, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26 (2015) 1551-1564.
- [83] E. Maris, R. Davis, Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 328-337.
- [84] A.V.H. Soares, J.B. Salazar, D.D. Falcone, F.A. Vasconcellos, R.J. Davis, F.B. Passos, A study of glycerol hydrogenolysis over Ru-Cu/Al₂O₃ and Ru-Cu/ZrO₂ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 415 (2016) 27-36.
- [85] 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.
- [86] R. Chimentao, B. Miranda, D. Ruiz, F. Gispert-Guirado, F. Medina, J. Llorca, J. Santos, Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis, *Journal of Energy Chemistry*, 42 (2020) 185-194.
- [87] S. Pudi, T. Mondal, P. Biswas, S. Biswas, S. Sinha, Conversion of Glycerol into Value-Added Products Over Cu-Ni Catalyst Supported on γ -Al₂O₃ and Activated Carbon, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 12 (2014).
- [88] M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G. Suppes, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis a-General*, 281 (2005) 225-231.
- [89] L. Huang, Y.L. Zhu, H.Y. Zheng, Y.W. Li, Z.Y. Zeng, Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (2008) 1670-1675.
- [90] F. Cai, D. Pan, 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] J.A. Okolie, Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol, *Iscience*, 25 (2022).
- [92] M. Dieuzeide, R. de Urtiaga, 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.
- [93] I. Freitas, R. Manfro, M. Souza, Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 220 (2018) 31-41.
- [94] J.A. Okolie, F.O. Omoarukhe, E.I. Epelle, C.C. Ogbaga, A.A. Adeleke, P.U. Okoye, Biomethane and propylene glycol synthesis via a novel integrated catalytic transfer hydrogenolysis, carbon capture and biomethanation process, *Chemical Engineering Journal Advances*, 16 (2023).
- [95] X. Liu, B. Yin, W. Zhang, X. Yu, Y. Du, S. Zhao, G. Zhang, M. Liu, H. Yan, M. Abbotsi-Dogbey, S.T. Al-Absi, S. Yeredil, C. Yang, J. Shen, W. Yan, X. Jin, Catalytic

Transfer Hydrogenolysis of Glycerol over Heterogeneous Catalysts: A Short Review on Mechanistic Studies, *The Chemical Record*, 21 (2021) 1792-1810.

[96] 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.

[97] J. Yuan, S.S. Li, L. Yu, Y.M. Liu, Y. Cao, Efficient catalytic hydrogenolysis of glycerol using formic acid as hydrogen source, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 2066-2074.

[98] 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.

[99] C.C. Wang, H. Jiang, C.L. Chen, R.Z. Chen, W.H. Xing, Solvent effect on hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-ZnO catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 264 (2015) 344-350.

[100] 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.

[101] D. Roy, B. Subramaniam, R. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156 (2010) 31-37.

[102] A. Seretis, P. Tsiakaras, Crude bio-glycerol aqueous phase reforming and hydrogenolysis over commercial SiO₂-Al₂O₃ nickel catalyst, *Renewable Energy*, 97 (2016) 373-379.

[103] A. Seretis, P. Tsiakaras, Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO₂-Al₂O₃ supported nickel catalyst, *Fuel Processing Technology*, 142 (2016) 135-146.

[104] K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen, Y. Xu, Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ for renewable hydrogen production, *Fuel*, 308 (2022).

[105] R. Pandya, R. Mane, C. Rode, Influence of Catalyst Reduction Temperature on Autogenous Glycerol Hydrogenolysis over NiAl Catalyst, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 11 (2022).

[106] N. Vera-Hincapie, U. Iriarte-Velasco, J.L. Ayastuy, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Effect of the synthesis method on the performance of Ni-CeO₂-ZrO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol with endogenous hydrogen, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (2023) 111072.

[107] Y.S. Yun, D.S. Park, J. Yi, Effect of nickel on catalytic behaviour of bimetallic Cu-Ni catalyst supported on mesoporous alumina for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 3191-3202.

- [108] E. D'Hondt, S. de Vyver, B. Sels, P. Jacobs, Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen, *Chemical Communications*, (2008) 6011-6012.
- [109] V.G.S. Mendonça, I.C. Freitas, R.L. Manfro, M.M.V.M. Souza, Effect of MgO addition to Cu-Ni/Al₂O₃ catalysts on glycerol hydrogenolysis in continuous reactor without external hydrogen, *Applied Catalysis A, General*, 645 (2022) 118838.
- [110] C.W. Chiu, A. Tekeei, W.R. Sutterlin, J.M. Ronco, G.J. Suppes, Low-pressure packed-bed gas phase conversion of glycerol to acetol, *Aiche Journal*, 54 (2008) 2456-2463.
- [111] C. Sullivan, Propanediols, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [112] M.H. Mohamad, R. Awang, W.M.Z.W. Yunus, A Review of Acetol: Application and Production, *American Journal of Applied Sciences*, 11 (2011) 1135-1139.
- [113] S. Rebsdatt, Aktiengesellschaft, Hoechst, Ethylene Glycol, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.
- [114] E. Tezel, H. Figen, S. Baykara, Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni-Fe catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 9930-9940.
- [115] J.F. Yu, Q.J. Ge, W. Fang, H.Y. Xu, Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis a-General*, 395 (2011) 114-119.
- [116] U. Jimmy, M. Mohamedali, H. Ibrahim, Thermodynamic Analysis of Autothermal Reforming of Synthetic Crude Glycerol (SCG) for Hydrogen Production, *ChemEngineering*, 1 (2017) 4.
- [117] A. Morales-Marin, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutiérrez-Ortiz, Biohydrogen production by glycerol Aqueous-Phase Reforming: Effect of promoters (Ce or Mg) in the NiAl₂O₄ spinel-derived catalysts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106433.
- [118] A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz, Aqueous-phase reforming of glycerol over Pt-Co catalyst: Effect of process variables, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107402.
- [119] A.O. Menezes, M.T. Rodrigues, A. Zimmaro, L.E.P. Borges, M.A. Fraga, Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides, *Renewable Energy*, 36 (2011) 595-599.
- [120] A. Seretis, P. Tsiakaras, Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst, *Renewable Energy*, 85 (2016) 1116-1126.
- [121] S. Sabokmalek, S.M. Alavi, M. Rezaei, E. Akbari, Hydrogen Production by Glycerol Steam Reforming on the Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts: The Study of Synergistic Effect Between CaO and Al₂O₃, *Catalysis Letters*, 153 (2023) 3698-3711.

- [122] E. Dahdah, J. Estephane, C. Gennequin, A. Aboukais, S. Aouad, E. Abi-Aad, Effect of La promotion on Ni/Mg-Al hydrotalcite derived catalysts for glycerol steam reforming, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104228.
- [123] F. Bossola, X. Pereira-Hernandez, C. Evangelisti, Y. Wang, V. Dal Santo, Investigation of the promoting effect of Mn on a Pt/C catalyst for the steam and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis*, 349 (2017) 75-83.
- [124] N.D. Charisiou, G.I. Siakavelas, B.L. Dou, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Nickel Supported on AlCeO₃ as a Highly Selective and Stable Catalyst for Hydrogen Production via the Glycerol Steam Reforming Reaction, *Catalysts*, 9 (2019) 411.
- [125] C.K. Cheng, S.Y. Foo, A.A. Adesina, Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Today*, 178 (2011) 25-33.
- [126] 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.
- [127] J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 180-191.
- [128] Scopus-Analyze Search Results, Elsevier. En línea: <https://www-scopus-com.cuarzo.unizar.es:9443> (Consulta: 11/11/2023).
- [129] A. Morales-Marin, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz, Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature, *Applied Catalysis B-Environmental*, 244 (2019) 931-945.
- [130] M. El Doukkali, A. Iriando, J. Cambra, I. Gandarias, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil, P. Arias, Deactivation study of the Pt and/or Ni-based γ -Al₂O₃ catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for H₂ production, *Applied Catalysis a-General*, 472 (2014) 80-91.
- [131] R. Manfro, A. da Costa, N. Ribeiro, M. Souza, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 330-335.
- [132] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F.A. da Silva, R. Sequinel, V.R. Bach, R.J. Ferracin, Overview of glycerol reforming for hydrogen production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 58 (2016) 259-266.
- [133] M. Khodabandehloo, A. Larimi, F. Khorasheh, Comparative process modeling and techno-economic evaluation of renewable hydrogen production by glycerol reforming in aqueous and gaseous phases, *Energy Conversion and Management*, 225 (2020).

- [134] Y. Guo, X.H. Liu, M.U. Azmat, W.J. Xu, J.W. Ren, Y.Q. Wang, G.Z. Lu, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 227-234.
- [135] J. Remon, J. Gimenez, A. Valiente, L. Garcia, 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.
- [136] A. Larimi, M. Kazemeini, F. Khorasheh, Highly selective doped Pt-MgO nano-sheets for renewable hydrogen production from APR of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 17390-17398.
- [137] A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz, Bio-hydrogen and valuable chemicals from industrial waste glycerol via catalytic aqueous-phase transformation, *Fuel Processing Technology*, 242 (2023) 107634.
- [138] F. Bastan, M. Kazemeini, A. Larimi, H. Maleki, Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 614-621.
- [139] A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz, Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental*, 239 (2018) 86-101.
- [140] M. El Doukkali, A. Iriondo, N. Miletic, J. Cambra, P. Arias, Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing gamma-Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23617-23630.
- [141] F. Bastan, M. Kazemeini, Renewable hydrogen production by aqueous-phase reforming of Glycerol using Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst: effect of the Ni loading, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13 (2023) 237-246.
- [142] A.J. Reynoso, U. Iriarte-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, J.L. Ayastuy, Highly stable Pt/CoAl₂O₄ catalysts in Aqueous-Phase Reforming of glycerol, *Catalysis Today*, 367 (2021) 278-289.
- [143] M. Rahman, H₂ production from aqueous-phase reforming of glycerol over Cu-Ni bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 14833-14844.
- [144] M.M. Rahman, T.L. Church, M.F. Variava, A.T. Harris, A.I. Minett, Bimetallic Pt-Ni composites on ceria-doped alumina supports as catalysts in the aqueous-phase reforming of glycerol, *RSC Adv.*, 4 (2014) 18951-18960.
- [145] R.L. Manfro, T.P.M.D. Pires, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Aqueous-phase reforming of glycerol using Ni-Cu catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors, *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 1278.

- [146] J. Callison, N. Subramanian, S. Rogers, A. Chutia, D. Gianolio, C. Catlow, P. Wells, N. Dimitratos, Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles, *Applied Catalysis B-Environmental*, 238 (2018) 618-628.
- [147] D.R. Inns, X. Pei, D.J.M. Irving, S.A. Kondrat, The influence of phase purity on the stability of Pt/LaAlO₃ catalysts in the aqueous phase reforming of glycerol, *Materials Today Chemistry*, 26 (2022) 101230.
- [148] D.A. Boga, F. Liu, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Aqueous-phase reforming of crude glycerol: effect of impurities on hydrogen production, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 134-143.
- [149] M. Fan, K. Miao, J. Lin, H. Zhang, D. Liao, Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas, *Applied Surface Science*, 307 (2014) 682-688.
- [150] A. Fakeeha, A. Al-Fatesh, B. Chowdhury, A. Ibrahim, W. Khan, S. Hassan, K. Sasudeen, A. Abasaeed, Bi-metallic catalysts of mesoporous Al₂O₃ supported on Fe, Ni and Mn for methane decomposition: Effect of activation temperature, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26 (2018) 1904-1911.
- [151] A. Iriondo, J.F. Cambra, V.L. Barrio, M.B. Guemez, P.L. Arias, M.C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures, *Applied Catalysis B-Environmental*, 106 (2011) 83-93.
- [152] J. Li, X. Mei, L. Zhang, Z. Yu, Q. Liu, T. Wei, W. Wu, D. Dong, L. Xu, X. Hu, A comparative study of catalytic behaviors of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn-Based catalysts in steam reforming of methanol, acetic acid and acetone, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 3815-3832.
- [153] W. Cheng, Y.S. Wang, M.Q. Chen, D.F. Liang, C. Li, Z.L. Yang, J. Wang, Hydrogen production from aqueous phase reforming of glycerol over attapulgite-supported nickel catalysts: Effect of acid/base treatment and Fe additive, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022) 7082-7099.
- [154] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, B. Dou, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 10442-10460.
- [155] J. Remon, C. Jarauta-Cordoba, L. Garcia, 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.
- [156] J. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. Garcia, J. Arauzo, Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (2009) 214-225.
- [157] C. Garcia-Sancho, R. Guil-Lopez, A. Sebastian-Lopez, R. Navarro, J. Fierro, Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and

bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 9607-9621.

[158] J. Jie-ying, W. Shi-dong, Z. Xue-wei, L. Qing, L. Wen-ying, Influence of Ca/Al molar ratio on structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45 (2017) 956-962.

[159] Q. Wang, W. Xie, X.Y. Jia, B.Q. Chen, S. An, X.Y. Xie, L.H. Huang, Ca-Al layered double hydroxides-derived Ni-based catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of acetic acid, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 20007-20016.

[160] K. Elias, A. Lucrecio, E. Assaf, Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4407-4417.

[161] J. Dias, J. Assaf, Influence of calcium content in Ni/CaO/gamma-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane, *Catalysis Today*, 85 (2003) 59-68.

[162] C.E. Quincoces, S. Dicundo, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane, *Materials Letters*, 50 (2001) 21-27.

[163] D. Goma, J.J. Delgado, L. Lefferts, J. Faria, J.J. Calvino, M.Á. Cauqui, Catalytic Performance of Ni/CeO₂/X-ZrO₂ (X = Ca, Y) Catalysts in the Aqueous-Phase Reforming of Methanol, *Nanomaterials*, 9 (2019) 1582.

[164] T. Burger, F. Koschany, O. Thomys, K. Kohler, O. Hinrichsen, CO₂ methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study, *Applied Catalysis a-General*, 558 (2018) 44-54.

[165] G. Wang, Y. Jin, G. Liu, Y. Li, Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 4448-4456.

[166] Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen, Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni-Fe-Al hydrotalcite-derived catalysts I. Preparation and characterization of the Ni-Fe-Al hydrotalcites and their derived catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 338 (2008) 136-146.

[167] L. Wang, D. Li, M. Koike, S. Koso, Y. Nakagawa, Y. Xu, K. Tomishige, Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas, *Applied Catalysis a-General*, 392 (2011) 248-255.

[168] N.A.K. Aramouni, J. Zeaiter, W. Kwapinski, J.J. Leahy, M.N. Ahmad, Trimetallic Ni-Co-Ru catalyst for the dry reforming of methane: Effect of the Ni/Co ratio and the calcination temperature, *Fuel*, 300 (2021) 120950.

[169] A. Arandia, I. Coronado, A. Remiro, A. Gayubo, M. Reinikainen, Aqueous-phase reforming of bio-oil aqueous fraction over nickel-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 13157-13168.

- [170] S. Miri, F. Meshkani, A. Rastegarpanah, M. Rezaei, Influence of Fe, La, Zr, Ce, and Ca on the catalytic performance and coke formation in dry reforming of methane over Ni/MgO.Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Science*, 250 (2022) 116956.
- [171] M. Cotillo, D. Unsihuay, C. Santolalla-Vargas, A. Doig, R. Kou, G. Picasso, Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on γ -Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today*, 356 (2020) 312-321.
- [172] A. Monzon, N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J. Villacampa, L. Dussault, J. Dupin, C. Guimon, M. Montieux, Improvement of activity and stability of Ni-Mg-Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane, *Catalysis Today*, 116 (2006) 264-270.
- [173] C. Dang, H. Li, G. Yang, Y. Cao, H. Wang, F. Peng, S. Wang, H. Yu, High-purity hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of iso-octane over a Pd-promoted Ni-Ca-Al-O bi-functional catalyst, *Fuel*, 293 (2021) 120430.
- [174] C. Dang, J. Long, H. Li, W. Cai, H. Yu, Pd-promoted Ni-Ca-Al bi-functional catalyst for integrated sorption-enhanced steam reforming of glycerol and methane reforming of carbonate, *Chemical Engineering Science*, 230 (2021) 116226.
- [175] C. Daza, J. Gallego, F. Mondragon, S. Moreno, R. Molina, High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Fuel*, 89 (2010) 592-603.
- [176] Z. He, Y. Peng, Y. Jiao, Improved catalytic stability and anti-coking ability of Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst by doping alkaline earth metals for n-decane reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 24626-24635.
- [177] B. Miranda, R. Chimentao, J. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F. Bonillo, J. Sueiras, Conversion of glycerol over 10%Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B-Environmental*, 147 (2014) 464-480.
- [178] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over nickel supported on alumina and lanthana-alumina catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 13039-13060.
- [179] J.M. Silva, L.S. Ribeiro, J.J.M. Orfao, M.A. Soria, L.M. Madeira, Low temperature glycerol steam reforming over a Rh-based catalyst combined with oxidative regeneration, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 2461-2473.
- [180] M.S. Macedo, E. Kraveva, H. Ehrich, M.A. Soria, L.M. Madeira, Hydrogen production from glycerol steam reforming over Co-based catalysts supported on La₂O₃, AlZnO_x and AlLaO_x, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022) 33239-33258.
- [181] F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui, H. Zheng, Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation, *Journal of Chemistry*, (2014).

- [182] J.P.D.S.Q. Menezes, F.C. Jácome, R.L. Manfro, M.M.V.M. Souza, Effect of CaO Addition on Nickel Catalysts Supported on Alumina for Glycerol Steam Reforming, *Catalysis Letters*, 149 (2019) 1991-2003.
- [183] X. Li, Q. Wu, B. Zhang, C. Zhang, W. Lin, H. Cheng, F. Zhao, Efficient conversion of glycerol to 1,2-propenadiol over ZnPd/ZnO-3Al catalyst: The significant influences of calcination temperature, *Catalysis Today*, 302 (2018) 210-216.
- [184] Z. Bian, W. Zhong, Y. Yu, Z. Wang, B. Jiang, S. Kawi, Dry reforming of methane on Ni/mesoporous-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 31041-31053.
- [185] F. Barzegari, M. Kazemeini, M. Rezaei, F. Farhadi, A. Keshavarz, Syngas production through CO₂ reforming of propane over highly active and stable mesoporous NiO-MgO-SiO₂ catalysts: Effect of calcination temperature, *Fuel*, 322 (2022) 124211.
- [186] N.J. Luo, X.W. Fu, F.H. Cao, T.C. Xiao, P.P. Edwards, Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - Effect of catalyst composition and reaction conditions, *Fuel*, 87 (2008) 3483-3489.
- [187] M.N. Gatti, F. Pompeo, N.N. Nichio, G.F. Santori, Crude Glycerol Hydrogenolysis to Bio-Propylene Glycol: Effect of Its Impurities on Activity, Selectivity and Stability, *Processes*, 11 (2023) 1731.

Capítulo 3 (*Chapter 3*)

Metodología experimental (*Experimental methodology*)

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|------------|
| 3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores | 71 |
| 3.1.1 Preparación de catalizadores..... | 71 |
| 3.1.1.1 Catalizadores Ni/Al..... | 73 |
| 3.1.1.2 Catalizadores Ni/Al-Fe | 74 |
| 3.1.1.3 Catalizadores Ni/Al-Ca..... | 76 |
| 3.1.2 Técnicas de caracterización | 77 |
| 3.1.2.1 Espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) | 78 |
| 3.1.2.2 Fisisorción de N ₂ | 78 |
| 3.1.2.3 Difracción de rayos X (XRD) | 80 |
| 3.1.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) | 81 |
| 3.1.2.5 Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃) | 82 |
| 3.1.2.6 Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD-CO ₂)..... | 82 |
| 3.1.2.7 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)..... | 83 |
| 3.1.2.8 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) | 83 |
| 3.1.2.9 Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 84 |
| 3.1.2.10 Análisis elemental (CHN)..... | 84 |
| 3.2 Obtención y purificación de glicerol crudo..... | 86 |
| 3.2.1 Producción de biodiésel y obtención de glicerol como subproducto | 86 |
| 3.2.2 Purificación de glicerol crudo..... | 87 |
| 3.3 Instalación experimental..... | 900 |
| 3.3.1 Descripción de la instalación | 90 |
| 3.3.2 Metodología para la realización de los experimentos | 91 |
| 3.4 Bibliografía | 95 |

3 Metodología experimental

En este capítulo se describen la metodología experimental empleada para la síntesis y caracterización de los catalizadores, la descripción de la instalación experimental utilizada, así como los cálculos empleados para el estudio de la actividad catalítica. También, se explica el proceso de preparación y purificación del glicerol obtenido en el laboratorio tras la producción de biodiésel.

3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores

3.1.1 Preparación de catalizadores

La etapa de síntesis del catalizador es una de las determinantes para un proceso catalítico, ya que para una misma fórmula de partida se podría obtener diferentes propiedades fisicoquímicas (composición química, superficie específica y acidez, entre otras) modificando, por ejemplo, el pH de la disolución o la temperatura de calcinación, entre otras variables. Dichas propiedades fisicoquímicas estarían relacionadas con el comportamiento catalítico del catalizador.

En este trabajo, se ha seleccionado el método de coprecipitación para la síntesis de los catalizadores. La ventaja de este método es que proporciona un tamaño de cristalita en un rango pequeño en comparación con otros procesos de síntesis dependiendo del agente precipitante seleccionado [1], por ende, mayor dispersión metálica y alta estabilidad de las partículas metálicas frente a la sinterización. Esta técnica, de gran reproducibilidad, es utilizada especialmente para la preparación de catalizadores basados en metales no nobles [2].

El objetivo de la coprecipitación consiste en la preparación de materiales multicomponentes mediante la formación de precipitados intermedios, generalmente óxidos u oxalatos hidratados, obteniendo una mezcla íntima de elementos durante la precipitación y que se mantenga la homogeneidad química durante la calcinación. En el proceso típico de coprecipitación, las sales metálicas acuosas se mezclan a una temperatura determinada con una base, que actúa como agente precipitante [1].

Para coprecipitar dos o más cationes, es conveniente que se lleve a cabo la precipitación en condiciones de sobresaturación. Normalmente, dichas condiciones se consiguen por métodos químicos, como la variación del pH, o por métodos físicos, como la evaporación. En general, la precipitación se debe realizar a un pH mayor o igual al pH de precipitación del más soluble de los hidróxidos metálicos que se quieran incorporar [2]. La Figura 3.1 muestra la relación entre la concentración de metales y el pH al que se produce la precipitación a 25 °C cuando se utiliza un hidróxido como precipitante, que es útil para la elección de pH final durante el proceso de síntesis. Por otro lado, se debe tener en cuenta que altos valores de pH pueden disolver algunos de los metales del precipitando, generando complejos solubles.

Existen tres métodos de coprecipitación: valoración, pH constante a baja sobresaturación y pH constante a alta sobresaturación [2]:

- Método de valoración, también denominado método de aumento de pH o precipitación secuencial. En este método se añade como agente precipitante una disolución básica (por ejemplo, NH_4OH , KOH , NaOH o NaHCO_3 , entre otros) sobre la disolución que contiene los cationes metálicos, obteniendo un aumento de pH y la formación de un precipitado.
- Precipitación a baja sobresaturación. Este método se realiza a pH constante y con una lenta adición de dos corrientes diluidas (0,5 – 2 mol/L) en el medio de reacción. Una corriente contiene los iones metálicos y la otra, la base o agente precipitante. Mayoritariamente el pH suele estar comprendido entre 7 y 10, y la temperatura entre 60 y 80 °C.
- Precipitación a alta sobresaturación. Este método se lleva a cabo a pH constante como sucede con el de precipitación a baja saturación. Pero la disolución que contiene los iones metálicos es añadida muy rápidamente sobre la otra disolución que contiene la base o agente precipitante. Se obtienen materiales menos cristalinos, debido al alto número de núcleos de cristalización, que los obtenidos por precipitación a baja sobresaturación.

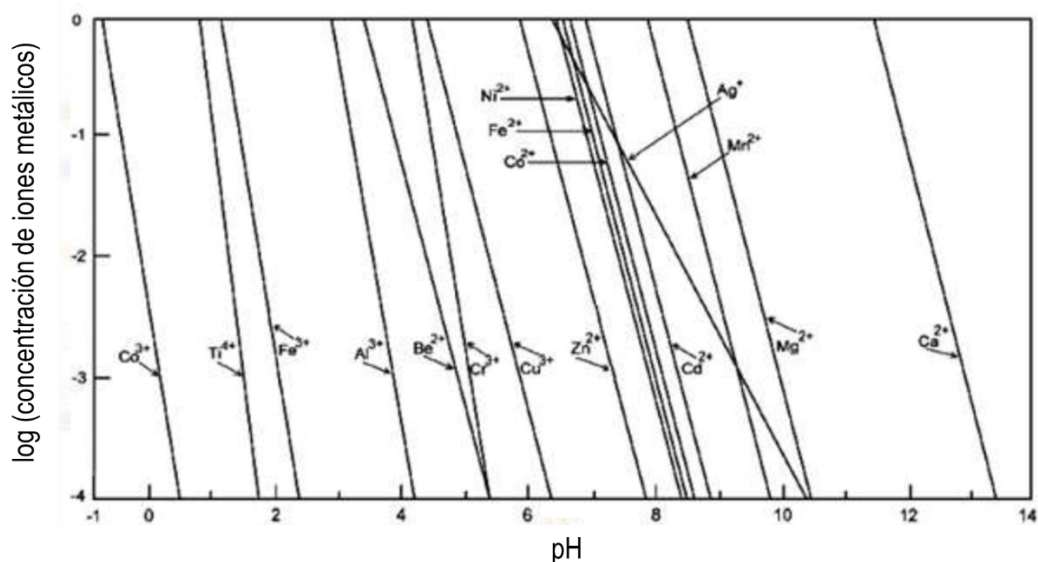


Figura 3.1. Relación entre la concentración de iones metálicos y el pH al que se produce la precipitación a 25 °C cuando se utiliza un hidróxido como precipitante. Extraído del trabajo de Correa y cols. [3].

De manera particular, en este trabajo, los catalizadores se han sintetizado mediante el método de valoración utilizando NH_4OH como agente precipitante y alcanzando un pH final de 7,8. Se han preparado diferentes catalizadores de níquel-aluminio (Ni/Al) que contienen un 28 % molar de Ni ($\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Al} + \text{M}) \times 100$ donde M es el modificador, Fe o Ca), adicionando hierro (Ni/Al-Fe) o calcio (Ni/Al-Ca) en sus estructuras con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas, cambiando la relación molar de Al/Fe o Al/Ca, así como la temperatura de calcinación en su caso, con la finalidad de estudiar el efecto de estas variables en la actividad de los catalizadores durante la conversión de glicerol en productos de valor añadido.

3.1.1.1 Catalizadores Ni/Al

El método de coprecipitación utilizado para la preparación de los catalizadores Ni/Al con un 28 % molar de Ni es similar al propuesto por Al-Ubaid y Wolf [4]. La Figura 3.2 muestra el esquema del procedimiento de síntesis.



Figura 3.2. Esquema del procedimiento de síntesis de los catalizadores Ni/Al.

Básicamente, se prepara una disolución inicial de 600 mL de agua mili-Q con 270,0 g de nitrato de aluminio ($[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (*Fluka analytical*, pureza: 98,0 %) y 81,4 g de nitrato de níquel ($[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (*Sigma-Aldrich*, pureza: 97,0 %) que se usan como precursores metálicos. Esta disolución posee un pH muy ácido ($\text{pH} < 1,3$). Posteriormente, se calienta a 40 °C en constante agitación, y se mantiene a esa temperatura durante todo el proceso de coprecipitación. Seguidamente, se añade NH_4OH lentamente (gota a gota) hasta alcanzar el valor de pH final de precipitación ($\text{pH} = 7,8$). Cabe destacar que, durante la adición de la base, cuando se alcanza el valor de pH comprendido entre 3,3 y 3,8 se forma una disolución gelatinosa (pastosa). En dicho momento, se procede a parar la adición del hidróxido de amonio y aumentar la velocidad de agitación hasta conseguir una disolución menos viscosa. Dicha disolución gelatinosa estaría relacionada con la precipitación de iones de Al^{3+} , teniendo en cuenta la Figura 3.1, aunque también el precipitado contiene Ni. Una vez conseguida una disolución menos viscosa, se debe continuar añadiendo el precipitante hasta alcanzar el valor de pH final deseado ($\text{pH} = 7,8$).

El precipitado obtenido se filtra a vacío y se lava con 400 mL de agua mili-Q caliente a 40 °C. A continuación, se seca en una estufa a 105 °C durante toda la noche (al menos unas 16 h). Seguidamente, el precursor se calina en una mufla a una temperatura final de 500 o 675 °C (rampa de 1 °C/min) durante 3 h. Finalmente, las muestras calcinadas se tamizan a un diámetro de partícula comprendido entre 160 y 315 μm .

El control tanto de la temperatura de calcinación como la rampa utilizada en el calentamiento son otros factores importantes para tener en cuenta durante la síntesis del catalizador, ya que también tienen influencia en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. El programa de temperatura para la calcinación de los diferentes catalizadores usados en este trabajo se muestra en la Tabla 3.1. En la primera etapa (20 – 110 °C), cuando se consigue la temperatura de 110 °C se elimina parte del agua presente en la estructura del precursor hidratado. En la segunda etapa (110 – 200 °C), cuando se alcanza los 200 °C se elimina en su totalidad el agua y parte de los NO_x que se forman a partir de la oxidación de NH_3 presente en el precursor que no se ha conseguido eliminar durante el lavado. En la tercera etapa (200 – 320 °C), cuando se obtiene los 320 °C se

produce tanto la descomposición de la estructura de la hidrotalcita como la formación de una cantidad de compuestos de NO_x (reacción exotérmica) [5]. Y en la cuarta etapa es cuando se alcanza la temperatura de calcinación determinada en cada caso.

Tabla 3.1. Programa de temperatura para la calcinación.

| Etapa | ΔT (°C/min) | T_{final} etapa (°C) | Tiempo etapa (min) |
|-------|---------------------|-------------------------------|--------------------|
| 1 | 1 | 110 | 60 |
| 2 | 1 | 200 | 60 |
| 3 | 1 | 320 | 60 |
| 4 | 1 | T_{cal} | 180 |

Las muestras fueron denominadas Ni/Al-500 y Ni/Al-675 para el catalizador calcinado a 500 y 675 °C, respectivamente. El catalizador Ni/Al-500 se ha utilizado para el estudio explicado en el apartado 4.1.1 y luego ambos catalizadores, para el descrito en el apartado 4.2 del capítulo 4.

El color de la disolución inicial durante la síntesis de los catalizadores Ni/Al cambia de un color verdoso a un color turquesa tras la coprecipitación y, seguidamente, a negro o verde forestal tras la calcinación, en función de la temperatura utilizada, como se aprecia en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Diferentes imágenes de los catalizadores Ni/Al durante la síntesis.

El cambio de color de negro a un verde forestal al aumentar la temperatura de calcinación podría estar relacionado con la formación de la espinela de níquel (NiAl_2O_4), que está favorecida con el aumento de la temperatura de calcinación como se presenta en los apartados 4.1.3 y 4.2 del capítulo 4.

3.1.1.2 Catalizadores Ni/Al-Fe

Para la síntesis de los catalizadores Ni/Al-Fe estudiados en el apartado 4.1.1 del capítulo 4 se ha llevado a cabo el procedimiento descrito en el apartado anterior, manteniendo constante la relación molar de Ni al 28 % pero cambiando la relación molar

Al/Fe. Los valores de Al/Fe utilizados fueron 1/0, 3/1, 1/1, 1/3 y 0/1 y las muestras fueron denominadas como Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ y Ni/Fe, respectivamente [6].

En este caso, se volvieron a utilizar como precursores metálicos nitratos de níquel y de aluminio y, además, el nitrato de hierro ([Fe(NO₃)₃·9H₂O] (*Panreac*, pureza: 98,0 %)), manteniendo constante el peso del nitrato de níquel a 81,4 g. Las cantidades de nitrato de aluminio y de hierro se calcularon en base a las relaciones molares Al/Fe mencionadas, y teniendo en cuenta que se debe mantener el 28 % molar de Ni.

Como en el apartado anterior, se prepara cada disolución acuosa de 600 mL de agua mili-Q con sus correspondientes cantidades de nitratos (pH < 1,3) y se calientan a 40 °C en constante agitación, manteniendo esa temperatura durante todo el proceso de coprecipitación. Seguidamente, el agente precipitante (NH₄OH) se adiciona lentamente (gota a gota) hasta alcanzar el valor de pH final de 7,8. La Figura 3.4 muestra la imagen de la disolución gelatinosa formada durante la síntesis de los catalizadores Ni/Al-Fe. En este caso, dicha disolución gelatinosa estaría relacionada con la precipitación de iones de Fe³⁺ y Al³⁺, teniendo en cuenta la Figura 3.1, aunque también contiene Ni.



Figura 3.4. Imagen de la disolución gelatinosa formada durante la síntesis de los catalizadores Ni/Al-Fe.

Los precipitados obtenidos se filtran a vacío y se lavan con 400 mL de agua mili-Q caliente a 40 °C. Posteriormente, se secan en una estufa a 105 °C durante toda la noche. A continuación, los precursores se calcinan en una mufla a una temperatura final de 500 °C (rampa de 1 °C/min) durante 3 h en una mufla. Por último, las muestras calcinadas se tamizan a un diámetro de partícula entre 160 y 315 μm.

Para los catalizadores con contenido en Fe, el color de la disolución inicial cambia de un color marrón-verdoso a marrón-chocolate (Figura 3.5). Tras la calcinación se apreciaba una tendencia de color negro-marrón a marrón conforme aumenta el contenido de Fe en los catalizadores.

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura de calcinación en la actividad del catalizador, se seleccionó como catalizador de estudio, el que presentó la mejor actividad catalítica en el apartado 4.1.1 del capítulo 4. Los resultados de este estudio se exponen en el apartado 4.1.3 del capítulo 4. En ese caso, el catalizador seleccionado, Ni/Al₃Fe₁ contiene una relación molar de Ni al 28 % y de Al/Fe de 3/1. El proceso de síntesis fue el mismo descrito anteriormente, pero con la particularidad que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ se calcinó a diferentes temperaturas (500 - 750 °C, denominado como Ni/Al₃Fe₁-X donde X representa la temperatura de calcinación) [7]. También, las muestras se tamizaron a un

diámetro de partícula entre 160 y 315 μm . La Figura 3.5 muestra las imágenes del catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante su preparación.



Figura 3.5. Diferentes imágenes del catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante su síntesis.

3.1.1.3 Catalizadores Ni/Al-Ca

En este apartado se expone el procedimiento seguido para la síntesis de los catalizadores Ni/Al-Ca estudiados en el apartado 4.2 del capítulo 4. En este caso, se analizó tanto el efecto de la incorporación de Ca (promotor) como el efecto de la temperatura de calcinación.

Los catalizadores Ni/Al-Ca fueron sintetizados por el método de coprecipitación descrito en los apartados anteriores, manteniendo constante la relación molar de Ni al 28 % (Ni/(Ni + Al + Ca)) pero cambiando la relación molar Ca/Al. Los valores de Ca/Al fueron 0 y 7,5 %, y los catalizadores se denominaron como Ni/Al-X y Ni/AlCa-X, donde X representa la temperatura de calcinación (500 y 675 °C) [8].

El método seguido para la síntesis de los catalizadores Ni/Al-X es el expuesto en el apartado 3.1.1.1.

Para los catalizadores Ni/AlCa-X se aplicó el método de coprecipitación combinando el procedimiento descrito en dos estudios previos [6, 9]. La Figura 3.6 muestra un esquema del proceso de síntesis de los catalizadores Ni/AlCa.

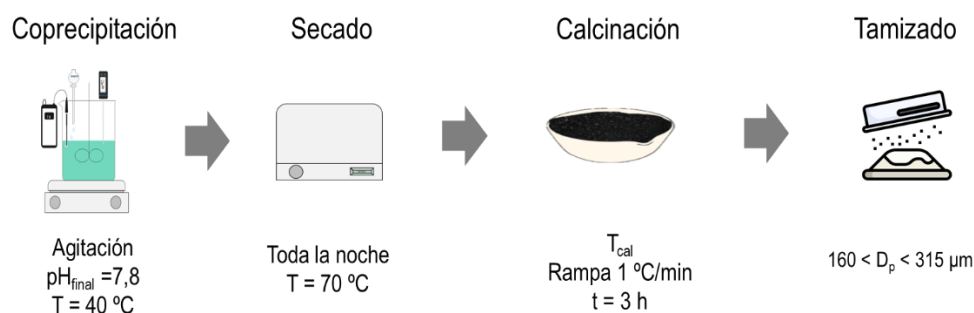
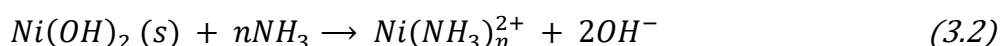


Figura 3.6. Esquema del proceso de síntesis de los catalizadores Ni/AlCa.

Básicamente, se prepara una disolución acuosa inicial de 600 mL de agua mili-Q con la mezcla de 81,4 g de nitratos de níquel, 251,1 g de aluminio y 11,9 g de calcio ([Ca(NO₃)₂·4H₂O] (*Sigma Aldrich*, pureza: 99,0 %)). La disolución tiene un pH muy ácido (pH < 1,3). También, se usa NH₄OH como agente precipitante. La disolución se calienta a 40 °C y se mantiene dicha temperatura a lo largo de toda la síntesis. Luego, se

adiciona el precipitante gota a gota, manteniendo constante la agitación hasta obtener un pH final igual a 7,8, teniendo en cuenta el proceso seguido tras la formación de la disolución gelatinosa como se expuso en los apartados anteriores. Seguidamente, se seca el precursor en la estufa a 70 °C durante toda la noche sin previo lavado ni filtrado para garantizar la presencia de Ca en el precursor, ya que los iones de Ca^{2+} precipitan a un pH elevado (ver Figura 3.1). Sabiendo, que tampoco se podría aumentar mucho más el pH, porque al utilizar hidróxido de amonio como precipitante y nitrato de níquel como precursor, se podría formar un complejo soluble ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$) con un exceso de NH_3 según la reacción (3.2) [2, 10]. Para evitar dicha formación, es recomendable trabajar a pH por debajo de 8,2, ya que el pKa del equilibrio de la reacción (3.1) es 9,2 [2].



Finalmente, el precursor se calcina en una mufla a 500 o 675 °C (rampa 1 °C/min) durante 3 h y también se tamiza a un diámetro de partícula entre 160 y 315 μm .

El color de la disolución de los catalizadores Ni/AlCa cambia de un color inicial verdoso a un color verde-huevo de palo tras la coprecipitación como se muestra en la Figura 3.7. Después del secado, se aprecian unos cristalitas blanquecinos correspondientes al Ca y tras la calcinación, se observa una tendencia de color negro-gris a verde salvia al aumentar la temperatura de calcinación debido a la presencia de la espinela de níquel. En este caso, no es negro o un verde forestal debido a la incorporación del Ca.

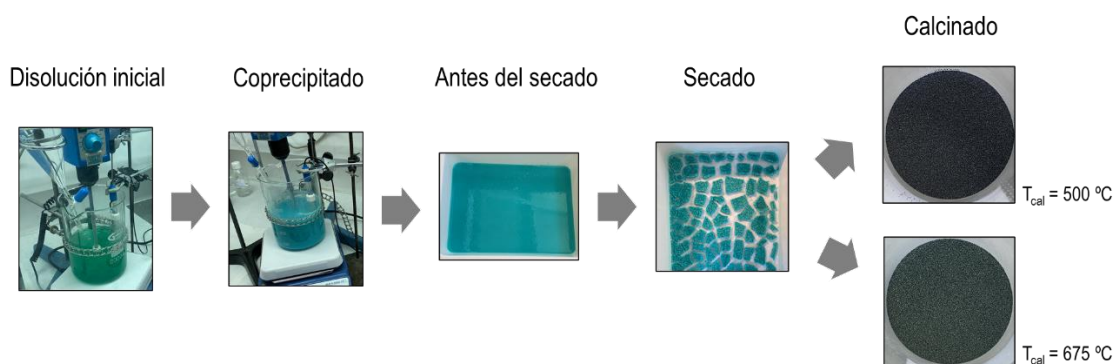


Figura 3.7. Diferentes imágenes de los catalizadores Ni/AlCa durante el proceso de síntesis.

3.1.2 Técnicas de caracterización

En el presente trabajo se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Los catalizadores fueron estudiados antes y después de utilizarlos en los experimentos de reacción. Cabe destacar que cada técnica de análisis informa sobre una característica particular del sólido y, por tanto, es necesaria la combinación de varias técnicas para obtener una información detallada del catalizador.

Se han empleado las siguientes técnicas de caracterización: espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, *inductively coupled*

plasma optical emission spectrometry), fisisorción de N₂, difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*), reducción a temperatura programada (TPR-H₂, *temperature-programmed reduction*), desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃, *temperature-programmed desorption of NH₃*), desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂, *temperature-programmed desorption of CO₂*), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, *field emission scanning electron microscopy*), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM, *scanning transmission electron microscopy*), análisis termogravimétrico (TGA, *thermogravimetric analysis*) y análisis elemental (CHN).

Dichos análisis se han realizado en equipos del grupo de investigación GPT (Grupo de Procesos Termoquímicos), perteneciente al I3A (Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón); del Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza; del Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC); y Laboratorio de Microscopías Avanzadas del INMA (Instituto Universitario de Investigación Mixto de Nanociencia y Materiales de Aragón), perteneciente a la Universidad de Zaragoza y al CSIC.

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

La técnica ICP-OES permite determinar y cuantificar la composición química del catalizador, es decir, proporciona una información del porcentaje de los diferentes metales que constituye la muestra a analizar. El equipo utilizado fue un *Thermo Elemental IRIS Intrepid Radial* con inyector automático, perteneciente al SAI de la Universidad de Zaragoza.

Básicamente, la muestra se vaporiza, atomiza y parcialmente se ioniza en el plasma. Los átomos y los iones se excitan, y emiten luz en longitudes de ondas características en la región ultravioleta o visible del espectro. Dichas intensidades son proporcionales a la concentración de cada elemento en la muestra. Por tanto, la concentración de cada elemento se determina a partir de las intensidades medidas mediante calibración con estándares [11]. Los análisis se realizaron después de la digestión con microondas de los catalizadores calcinados en agua regia.

En este trabajo también se ha utilizado esta técnica para determinar la cantidad de metal lixiviado durante la reacción. Para ello, se analizaron mediante esta técnica los productos líquidos de la reacción.

3.1.2.2 Fisisorción de N₂

La fisisorción de N₂ se ha utilizado para analizar las propiedades texturales de los catalizadores. Es una de las técnicas más empleadas ya que permite determinar la superficie específica (S_{BET}) del catalizador, así como el diámetro (d_p) y volumen (v_p) de los poros. El equipo utilizado fue un Quantachrome, perteneciente a los grupos de investigación GPT y CREG (*Catalysis and Reactor Engineering Group*) del I3A de la Universidad de Zaragoza. Primero, se lleva a cabo la desgasificación de las muestras a 300 °C a vacío 10⁻³ mmHg durante 15 h para eliminar las impurezas adsorbidas.

Seguidamente, se realiza la adsorción-desorción de N₂ en varias etapas de equilibrio hasta conseguir la saturación de la muestra a la temperatura del N₂ líquido a 77 K (-196,15 °C).

La S_{BET} y la distribución del tamaño de los poros (v_p y d_p) se determinaron mediante los métodos *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) y *Barret-Joyner-Halenda* (BJH), respectivamente. La superficie específica BET se estimó a partir de los datos en el intervalo de valores P/P₀ entre 0,05 y 0,3 en la rama de adsorción, así como la distribución del tamaño de los poros.

Los materiales pueden clasificarse según la IUPAC en microporosos ($d_p < 2$ nm), mesoporosos ($2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm) y macroporosos ($d_p > 50$ nm), donde d_p corresponde al diámetro de poro del material.

La IUPAC establece 6 tipos principales de isotermas [12, 13] que se obtendrían después de aplicar la adsorción física, en función del material a analizar, como se recoge en la Figura 3.8:

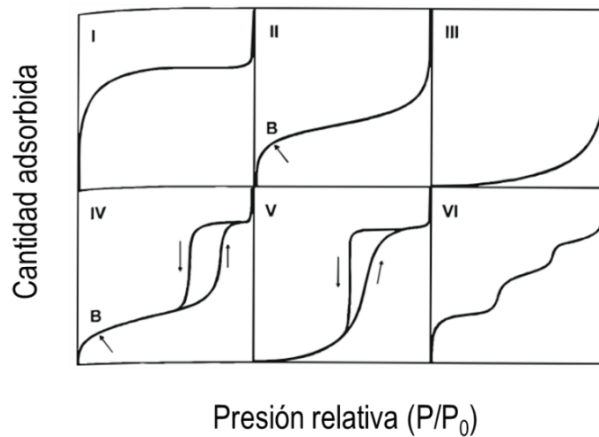


Figura 3.8. Clasificación de las isotermas según la IUPAC. Extraído del trabajo de Téllez [12].

- Tipo I (Común): típica de adsorbentes microporosos, en los cuales la saturación queda limitada por el llenado de los microporos.
- Tipo II (Común): usual para materiales no porosos o macroporosos. El punto B indica que se ha completado una monocapa, y el inicio de la adsorción multicapa.
- Tipo III (Poco frecuente): se da cuando existe una interacción adsorbato y adsorbente débil.
- Tipo IV (Común): presenta una histéresis que está relacionada con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. Además, la parte inicial se parece a la de tipo II, que se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa.
- Tipo V (Poco frecuente): la interacción adsorbato y adsorbente es también débil como la de tipo III.
- Tipo VI (Poco frecuente): representa la adsorción multicapa sobre una superficie muy uniforme no porosa.

Las histéresis generalmente están asociadas con la condensación capilar y se clasifican en 4 formas diferentes según la IUPAC [12, 13] como se representa en la Figura 3.9:

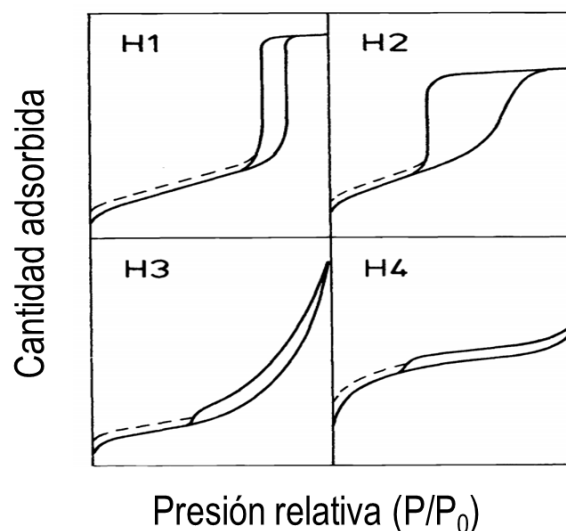


Figura 3.9. Ciclo de histéresis según la clasificación de la IUPAC. Extraído del trabajo de Sing y cols. [13].

- Tipo H1: materiales que presentan poros cilíndricos abiertos por los dos lados y con distribución uniforme.
- Tipo H2: materiales con poros de redes interconectados de diferente tamaño y forma. Poros con cuellos cortos y estrechos y con cuerpos anchos.
- Tipo H3: La histéresis se cierra hasta presiones relativas cercanas a la saturación. Se produce en agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de hendidura.
- Tipo H4: asociado con poros estrechos en forma de hendidura, similar al tipo H3, pero con distribución de microporo.

3.1.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica XRD permite identificar las fases cristalinas y el tamaño de cristalita presentes en el sólido. La difracción de rayos X consiste en la interferencia entre los rayos X y una muestra cristalina a un ángulo θ .

Las medidas se han realizado a temperatura ambiente en un equipo de difracción marca RIGAKU modelo D/max 2500 provisto de un ánodo rotante, perteneciente al SAI de la Universidad de Zaragoza. El difractómetro funciona a 80 mA y 40 kV con un ánodo de Cu y se usa un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,15418$ nm). Los análisis se realizaron en el rango de 2θ desde 10 hasta 85° con una velocidad de $0,03^\circ/\text{s}$. Los picos de difracción se compararon con los correspondientes a la base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Para determinar el tamaño de cristalita se ha utilizado la ecuación de Scherrer:

$$D \text{ (nm)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Donde,

D = tamaño de cristalita.

k = constante de Scherrer.

λ = longitud de onda de la radiación del ánodo ($\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,15418$ nm)).

β = anchura del pico a una intensidad a la mitad del máximo (*FWHM, full width at half maximum*), expresado en radianes.

θ = ángulo de difracción (ángulo de Bragg ($^{\circ}$)).

El valor de la constante (k) depende de cómo se determina el ancho, la forma de la cristalita y la distribución de tamaño. En general el valor de k está comprendido entre 0,62 y 2,08 [14-16]. En ausencia de información sobre la forma del cristal, se acepta comúnmente utilizar el valor de k comprendido entre 0,89 y 1 [15]. En este trabajo se ha utilizado un valor de k igual a 0,94 para el cálculo del tamaño de cristalita, valor correspondiente para FWHM de cristales esféricos [16].

3.1.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

Esta técnica permite conocer la reducibilidad de los catalizadores, así como la temperatura de reducción de las especies que los constituyen, obteniendo la temperatura óptima de reducción (T_{red}). Por tanto, con esta técnica se determinó la temperatura (T_{red}) que se utilizó para la activación de los catalizadores, previamente a la reacción.

Los ensayos de TPR- H_2 se realizaron en un equipo *Micromeritics AutoChem II 2920* con un detector de conductividad térmica (TCD) en el ICB perteneciente al CSIC. Inicialmente, las muestras se someten a un pretratamiento utilizando una corriente de Ar (caudal de $50 \text{ cm}^3\text{N}/\text{min}$) a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (rampa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) durante 30 min, para asegurar la eliminación de posibles impurezas adsorbidas. Seguidamente, se pasa un flujo de H_2/Ar al 10 % (caudal de $50 \text{ cm}^3\text{N}/\text{min}$) a través del lecho que contiene las muestras, aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (rampa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y se mantiene durante 30 min. El consumo de H_2 es medido con el detector TCD.

Para un tratamiento detallado de los perfiles de TPR- H_2 se han deconvolucionado los picos utilizando el modelo de ajuste *Gaussiano*. Tras la deconvolución, los diferentes picos corresponden a temperaturas máximas de reducción de las diferentes especies. En función de la temperatura de reducción, se pudo determinar si una especie se reduce más fácilmente o no (a mayor temperatura más dificultad de reducción) y si la interacción del metal con el soporte era débil o fuerte. Además, se calculó los diferentes valores de consumo de H_2 asociados a cada especie, y el consumo total de H_2 del catalizador, calculados a partir de la integración los perfiles de TPR- H_2 .

3.1.2.5 Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

La técnica TPD- NH_3 sirve para determinar la acidez de los catalizadores, así como las fortalezas de los centros ácidos. Los ensayos se llevaron a cabo en el equipo *Micromeritics AutoChem II 2920* con un detector de conductividad térmica (TCD) en el ICB perteneciente al CSIC.

Para las muestras calcinadas sin reducción in situ, primero se someten a un pretratamiento en atmósfera inerte usando una corriente de He a 450 °C durante 1 h (rampa de 10 °C/min, caudal de 50 cm³N/min) y luego se enfrían con He hasta 100 °C (rampa de 10 °C/min, caudal de 50 cm³N/min). La adsorción de amoníaco se lleva a cabo a 100 °C utilizando una mezcla de 0,5 % NH_3/He (caudal de 50 cm³N/min) durante 1 h. Después de la adsorción, las muestras se purgan con una corriente de He (caudal de 50 cm³N/min) a 100 °C durante 1 h para eliminar el amoníaco físisorbido. La desorción del amoníaco quimisorbido se mide calentando las muestras hasta 770 °C con He (rampa de 10 °C/min y caudal de 30 cm³N/min).

Para las muestras calcinadas con reducción in situ, primero se pretratan con Ar a 120 °C durante 1 h (rampa de 10 °C/min y caudal de 50 cm³N/min) y luego se disminuye la temperatura con Ar hasta 45 °C (rampa de 15 °C/min y caudal de 50 cm³N/min). Previo al análisis de TPD- NH_3 , las muestras son reducidas in situ usando una corriente al 10 % de H_2/Ar (caudal de 50 cm³N/min) durante 1 h a una temperatura determinada (en función de los resultados TPR- H_2 de los catalizadores). Seguidamente, se enfrían hasta 100 °C con He (rampa de 15 °C/min, caudal de 50 cm³N/min). La adsorción de amoníaco se lleva a cabo a 100 °C durante 1 h usando una mezcla de 0,5 o 5 % NH_3/He (caudal de 50 cm³N/min). Después de la adsorción, las muestras se purgan con He (caudal de 50 cm³N/min) a 100 °C durante 1 h. Finalmente, la desorción del amoníaco quimisorbido se lleva a cabo calentando las muestras hasta 770 °C con He (velocidad de calentamiento de 10 °C/min y caudal de 30 cm³N/min).

Al igual que se hizo en el caso de los perfiles TPR- H_2 , se deconvolucionaron los perfiles de TPD- NH_3 obtenidos utilizando el modelo de ajuste *Gaussiano*. Por lo que, se pudo calcular la acidez total de los catalizadores, así como la fortaleza (cantidades relativas) de los centros ácidos.

3.1.2.6 Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2)

Esta técnica permite determinar la basicidad de las muestras, así como la fortaleza de los centros básicos. También, en este caso, se utilizó el equipo *Micromeritics AutoChem II 2920* con un detector de conductividad térmica (TCD) en el ICB perteneciente al CSIC para la realización de los ensayos de TPD- CO_2 .

Primero, las muestras se pretratan usando una corriente de Ar a 120 °C durante 1 h (rampa de 10 °C/min y caudal de 50 cm³N/min) y después, se enfrían con Ar hasta 45 °C (rampa de 15 °C/min y caudal de 50 cm³N/min). Previamente al análisis, las muestras se activan in situ durante 1 h usando una mezcla de 10 % H_2/Ar (rampa de 10 °C/min y caudal de 50 cm³N/min) a una determinada temperatura de reducción en función de los resultados de TPR- H_2 . Luego, se enfrían las muestras hasta 80 °C con Ar (rampa de 15

°C/min y caudal de 50 cm³N/min). La adsorción de CO₂ se realiza a 80 °C durante 1 h usando una mezcla de 5 % CO₂/Ar con un caudal de 50 cm³N/min. Después de la adsorción, las muestras se purgan con Ar (caudal de 50 cm³N/min) a 80 °C durante 1 h para eliminar el CO₂ fisisorbido y luego se enfrían a 45 °C (rampa de 15 °C/min). Se aumenta la temperatura de 45 a 770 °C con Ar (rampa de 10 °C/min y caudal de 30 cm³N/min). Se acopla un espectrómetro de masas Oministar GSD320 para el análisis del CO₂ quimisorbido, realizando un análisis cuantitativo de m/z = 44.

También, se deconvolucionaron los perfiles de TPD-CO₂ obtenidos utilizando el modelo de ajuste *Gaussiano*. Así, se pudo calcular la basicidad total de los catalizadores y la fortaleza (cantidad relativa) de los centros básicos.

3.1.2.7 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La técnica FESEM proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos al igual que la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), pero a mejor resolución. También, permite obtener el tamaño de partícula de la muestra.

Para realizar dicha técnica se utilizó un microscopio electrónico de barrido de campo (FESEM) de *Carl Zeiss MERLIN_{TM}*, perteneciente al SAI de la Universidad de Zaragoza, equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y la columna (en la lente). Además, el instrumento cuenta con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS, *INCA 350 de Oxford Instruments* con resolución energética de 127 eV a 5,9 keV) para análisis químicos. Previamente a los ensayos, los catalizadores son recubiertos con una fina capa de carbono, para evitar que se cargue la superficie de las muestras y aumentar la conductividad.

Los electrones secundarios permiten la obtención de las imágenes topográficas y morfológicas, en cambio los electrones retrodispersados informan sobre la composición química en función de la diferencia de brillo (contraste) entre átomos pesados y de menor masa atómica. Por lo que, cuanto mayor sea la masa atómica del metal, más brillante será con respecto a los otros elementos. Por ejemplo, el Ni es más brillante que el Al porque tiene mayor masa atómica.

3.1.2.8 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)

La microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) permite determinar el tamaño de cristalita y morfología de la superficie del material al igual que la microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscope*) pero con mayor resolución. Los análisis STEM se realizaron con un microscopio *Tecnai F30 (FEI company)* a un voltaje de trabajo de 300 kV, perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas del INMA.

Primero, las muestras se dispersan en etanol mediante un baño de ultrasonidos. Seguidamente, se añade una gota de suspensión a una rejilla de cobre perforada, recubierta con una película de carbono. Una vez que el etanol estuviese evaporado, el material se retiene en la rejilla para su análisis. Las imágenes de campo oscuro anular de ángulo (STEM-HAADF) se obtienen con un detector HAADF (*Fischione*). De este modo,

la intensidad de la señal es proporcional al cuadrado del número atómico (Z^2), por lo que, los elementos más pesados aparecen con un contraste mucho más brillante que los elementos más ligeros. Además, para analizar la composición química del material, se obtuvieron espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) con un detector EDAX.

Para hallar el tamaño de partícula se ha hecho un conteo de más de 90 partículas presentes en las imágenes obtenidas tras hacer el análisis STEM, utilizando el programa *imageJ*, por lo que, se pudo obtener una distribución del tamaño de cristalita de los catalizadores.

3.1.2.9 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

La técnica TGA proporciona información sobre el comportamiento térmico de los materiales. Puede servir de ayuda para determinar las condiciones para llevar a cabo la calcinación del catalizador, así como la cantidad de pérdida o ganancia de masa y/o formación de cenizas que se obtendría tras un proceso térmico. También, se puede analizar las variaciones de peso y composición de una muestra en función de la temperatura, teniendo en cuenta los intermedios que podrían aparecer durante el análisis.

Los análisis se realizaron en un equipo STA 449 F3 *Júpiter* de la marca *Netzsch*, perteneciente al Grupo CREG/GPT del I3A de la Universidad de Zaragoza. Las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta 900 °C con un caudal de nitrógeno de 30 cm³N/min.

En este trabajo se ha utilizado esta técnica para determinar la formación de boehmita (AlO(OH)) en el catalizador después de su uso como se expone en el apartado 4.1.3 del capítulo 4, mediante su correspondiente pérdida de masa.

3.1.2.10 *Análisis elemental (CHN)*

Es la técnica más empleada para analizar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno que contiene una muestra.

Los ensayos se llevaron a cabo usando un equipo *CHN628 Series Elemental Determinator* de la marca *LECO*, perteneciente al grupo GPT del I3A de la Universidad de Zaragoza. Este equipo utiliza una técnica de combustión y existen tres fases durante el método experimental: purga, combustión y análisis.

La muestra, pesada previamente y encapsulada, se coloca en el carrusel de muestra, donde se transporta a la cámara de purga del instrumento directamente encima del horno. Luego, la muestra se introduce al horno primario que contiene sólo oxígeno puro para una combustión (oxidación) rápida y completa de la muestra. Por lo que, el hidrógeno, nitrógeno y carbono presentes en la muestra se oxidan a agua (H₂O), NO_x y dióxido de carbono (CO₂), respectivamente, y el gas transportador de helio los arrastra hasta el horno secundario para una mayor oxidación y eliminación de partículas [17, 18]. Después, los gases de combustión pasan del horno a través de un colector calentado al detector de infrarrojos de H₂O para analizar el agua. Seguidamente, los gases de combustión pasan a través del detector de CO₂ para la medición del carbono, previamente habiendo pasado por un *anhydrone* para la eliminación de la humedad. Desde el detector CO₂, los gases de

combustión pasan a través de *Lecosorb* y *anhydron* para eliminar el CO₂ y el H₂O y, finalmente, el nitrógeno se mide por conductividad térmica. El resultado obtenido estará dado en porcentaje (%) o en partes por millón (ppm), según lo prefiera el usuario [18].

Se ha empleado esta técnica para cuantificar la cantidad de carbono formado en el catalizador usado y su contenido de hidrógeno, que se puede relacionar con la formación de boehmita.

3.2 Obtención y purificación de glicerol crudo

Aunque en muchos de los experimentos realizados a lo largo de este trabajo se ha utilizado el glicerol puro, reactivo químico suministrado por *Sigma-Aldrich* con una pureza del 99,5 %, también, se ha empleado el glicerol procedente de la producción de biodiésel a escala de laboratorio. Esta última alimentación supone un paso significativo en la mejora de la economía de producción de biodiésel al utilizar un glicerol más próximo al subproducto industrial.

3.2.1 Producción de biodiésel y obtención de glicerol como subproducto

La síntesis del biocombustible se llevó a cabo en el Laboratorio de Instrumentación perteneciente al grupo GPT mediante la transesterificación catalítica de aceite de girasol refinado usando metanol como alcohol en presencia de KOH como catalizador (relación molar aceite/alcohol = 1/6; masa de catalizador = 1 % de la masa de aceite). La Figura 3.10 muestra una imagen del proceso de obtención del biodiésel.

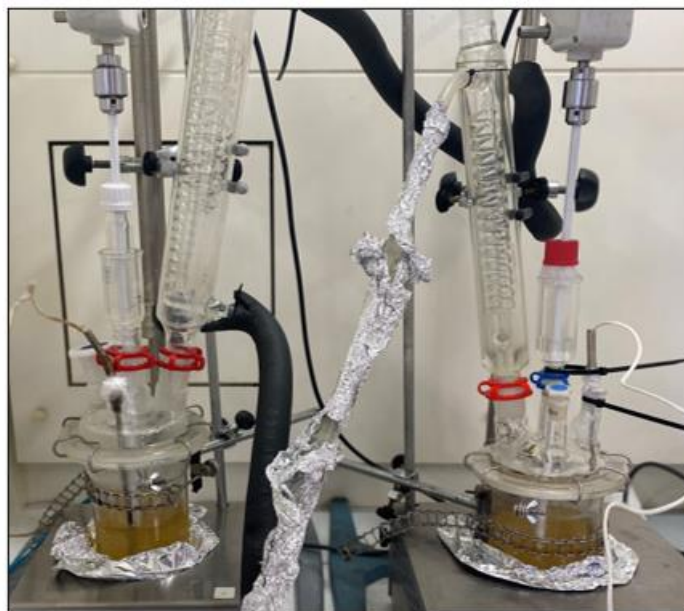


Figura 3.10. Imagen del proceso de obtención de biodiésel.

Básicamente, la reacción se lleva a cabo en reactores discontinuos a reflujo que contienen la mezcla de aceite con metanol y KOH, a presión atmosférica y 60 °C durante 3 h. Una vez enfriados, los productos líquidos se vierten a un embudo de decantación, obteniendo dos fases: fase rica en biodiésel y fase rica en glicerol (Figura 3.11). El exceso de metanol de la fase rica en biodiésel se elimina por destilación en condiciones de vacío. Seguidamente, el biodiésel se lava varias veces con agua acidulada para eliminar los restos de glicerol residual, catalizador sin reaccionar y jabón formado durante el proceso de transesterificación. Después, el biodiésel se mantiene a vacío usando un rotavapor para eliminar la humedad residual. Luego, se seca con sulfato de magnesio anhidro y, finalmente, se preparan varios lotes de biodiésel y se mantienen a -18 °C [19].

El biodiésel es objeto de estudio de otra línea de investigación. Por lo que, se han aprovechado los dos productos obtenidos en el laboratorio, por un lado, se han analizado

los lotes del biocombustible y, por otro lado, el glicerol crudo (subproducto). De esta manera, se mejoraría la economía del biocombustible, promoviendo una economía circular.



Figura 3.11. Imagen del proceso de separación biodiésel y glicerol crudo. La fase superior es biodiésel y la fase inferior es glicerol crudo.

3.2.2 Purificación de glicerol crudo

Una vez obtenido el glicerol crudo tras la fabricación de biodiésel es necesario purificarlo para reducir o eliminar la cantidad de impurezas que contiene como metanol, catalizador y un alto contenido de MONG, que incluyen jabones y ésteres [20]. La Figura 3.12 muestra el esquema del proceso de purificación.

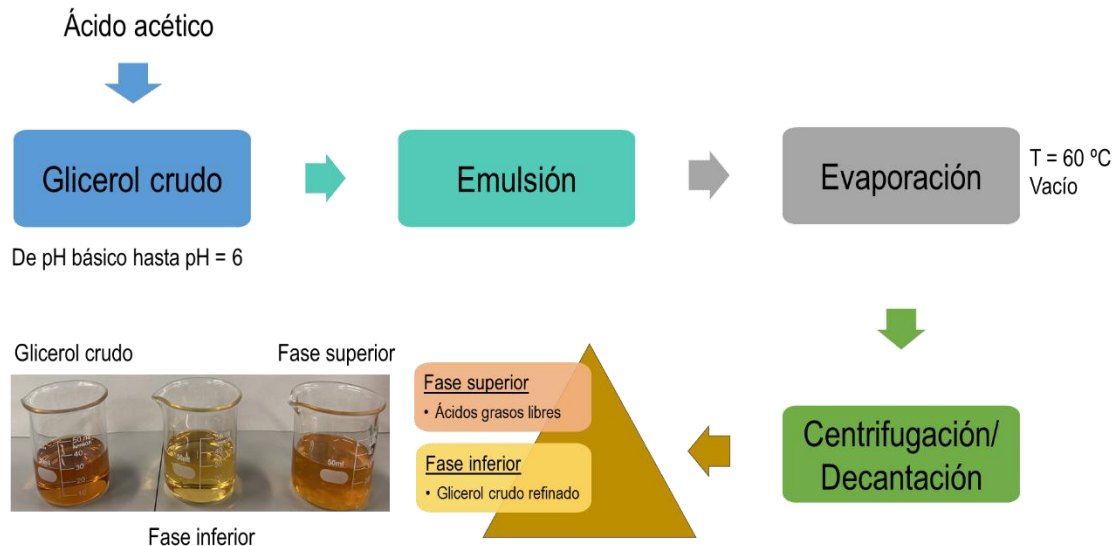


Figura 3.12. Esquema del proceso de purificación de glicerol crudo.

Básicamente, el glicerol crudo ($\text{pH} = 12$) obtenido de la producción de biodiésel se neutraliza con ácido acético hasta un pH aproximadamente de 6, obteniendo una emulsión resultante que no coalesce. Seguidamente, la muestra se lleva a un rotavapor que opera a

60 °C a vacío, para la eliminación del exceso de metanol y trazas de agua que podría contener (Figura 3.13). El uso de una unidad flash o un evaporador es un método típico que se usa industrialmente para la eliminación del alcohol en la fase tanto del biodiésel como del glicerol [21]. Por último, se lleva a cabo el proceso de centrifugación/decantación, obteniendo dos fases: fase rica en ácidos grasos libres (producidos de la reacción del ácido con los jabones), y fase rica en glicerol crudo refinado.



Figura 3.13. Imagen de la etapa de eliminación del exceso de metanol y trazas de agua.

Se ha seleccionado el ácido acético frente a otros ácidos para llevar a cabo la neutralización, ya que su presencia en la disolución del glicerol crudo refinado podría contribuir a la formación de H_2 durante el proceso de reformado, sin desactivar los catalizadores como ocurría con el H_2SO_4 debido a la presencia de azufre en la alimentación, que actuaría como veneno para el catalizador [22].

La Tabla 3.2 recoge las propiedades fisicoquímicas más relevantes del glicerol crudo antes y después de su purificación, donde se puede apreciar el aumento de la pureza del glicerol y la reducción en la cantidad de metanol.

Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas del glicerol crudo y refinado.

| | Glicerol crudo | Glicerol crudo refinado |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Propiedades físicas | | |
| pH | 11,87 ± 0,05 | 5,77 ± 0,15 |
| Densidad (g/cm ³) | 1,096 ± 0,000 | 1,265 ± 0,001 |
| LHV (MJ/kg) | 22,673 ± 0,006 | 16,604 ± 0,006 |
| Composición química | | |
| Glicerol (% en peso) | 61,69 ± 5,56 | 82,32 ± 4,34 |
| Metanol (% en peso) | 25,91 ± 4,86 | 1,17 ± 0,52 |
| Ácido acético (% en peso) | 0 | 3,15 ± 0,70 |
| Análisis elemental (CHN) | | |
| C (%) | 31,19 ± 0,25 | 26,60 ± 0,40 |
| H (%) | 6,77 ± 0,15 | 6,24 ± 0,20 |
| O* (%) | 62,05 ± 0,39 | 67,16 ± 0,59 |

* Determinado por diferencia.

3.3 Instalación experimental

3.3.1 Descripción de la instalación

Los experimentos realizados en este trabajo se han llevado a cabo en una instalación a pequeña escala de laboratorio que opera en continuo (*Microactivity Process Integral Development PID Eng & Tech*, España) ubicada en el Laboratorio de Valorización de Residuos del grupo GPT, perteneciente al I3A de la Universidad de Zaragoza. La instalación consta de 3 zonas, una de alimentación, otra de reacción y una última de análisis de productos gaseosos y recogida de muestras líquidas. La zona de reacción consta principalmente de un reactor tubular de acero inoxidable (*Autoclave Engineers*) con un diámetro interno de 9 mm y una válvula micrométrica, que se encarga de la regulación de la presión. El reactor está ubicado dentro de un horno eléctrico. Cuenta con un sistema de control tipo PID (controlador proporcional, integral y derivativo, *TOHO Digital Controller*) con el que se regula los valores de presión y temperatura durante los experimentos. Para el control de temperatura se utiliza un termopar tipo K que se introduce en el interior del lecho catalítico. La alimentación se introduce al reactor con la ayuda de una bomba HPLC (*high-performance liquid chromatography*, modelo *Gilson 307 HPLC Piston Pump*). Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran un esquema y una imagen de la planta experimental, respectivamente.

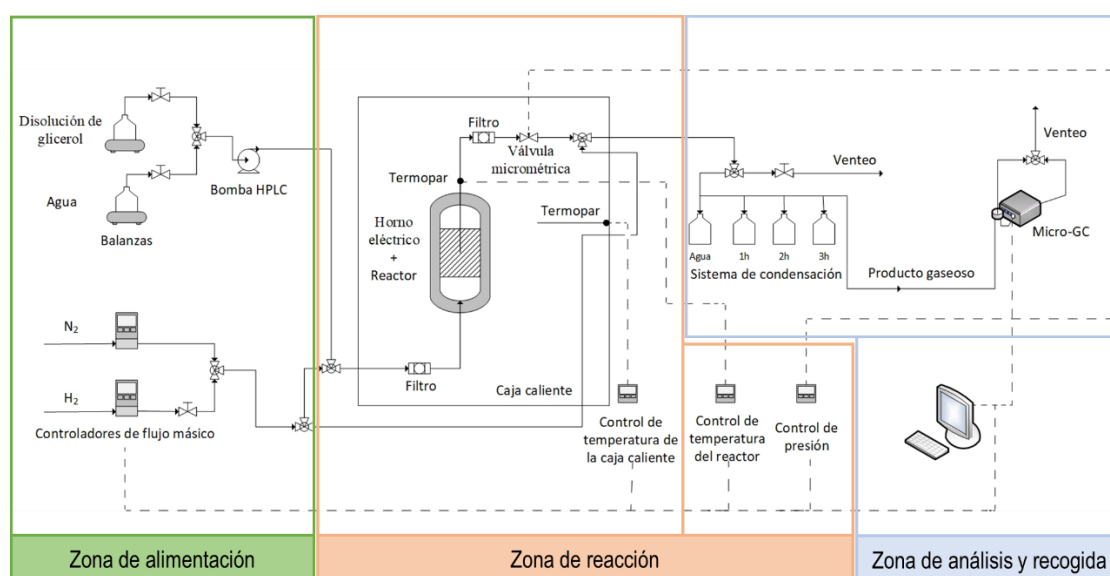


Figura 3.14. Esquema de la planta experimental.

Los productos de reacción (gaseosos y líquidos), así como el glicerol no reaccionado abandonan el reactor por su parte superior a través de la válvula micrométrica, consiguiendo una corriente despresurizada hasta el sistema de condensación, que está localizada en la zona de análisis y recogida. El sistema de condensación está compuesto por cuatro condensadores. En el primero se recoge el agua que se utiliza para estabilizar el sistema a la presión y temperatura deseada, y en los otros tres restantes, los productos líquidos obtenidos tras la reacción, en intervalos de 1 h hasta completar las 3 h del experimento.

La corriente gaseosa está compuesta por los productos de reacción y N_2 , utilizado como estándar interno. Dicha corriente se analiza y cuantifica online utilizando un cromatógrafo de gases (*Agilent 490 Micro-GC*).

Los productos líquidos recogidos en los condensadores se analizan offline empleando un cromatógrafo de gases, equipado con detector de ionización de llama GC-FID (*Flame Ionization Detector*, modelo *Agilent Technologies Inc. 7820 A*) y una columna capilar (*HP-FFAP Agilent 19091F-105*) a una temperatura de inyector y detector de 275 y 300 °C, respectivamente. El 1-butanol se utilizó como estándar interno. El carbono orgánico total (TOC) de las muestras líquidas (disolución de alimentación y productos) se analizó usando un analizador TOC (*Shimadzu TOC-LCSH/CSN*) y el cromatógrafo de gases acoplado a un espectro de masas GC-MS (*Agilent Technologies Inc. 7890 A*) se usó para la identificación de los productos líquidos.

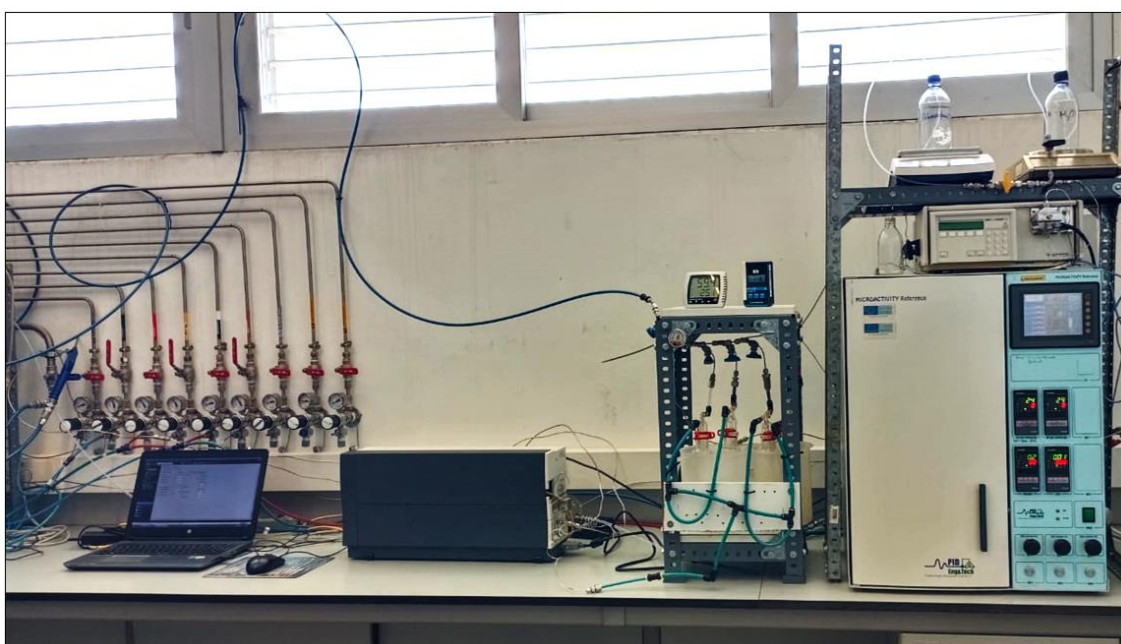


Figura 3.15. Imagen de la instalación.

3.3.2 Metodología para la realización de los experimentos

En función del objetivo, las condiciones de operación como temperatura, presión y alimentación fueron modificadas. En todos los experimentos, se ha utilizado la misma cantidad de catalizador (2 g) y arena (5 g) como inerte. El diámetro de partícula de tanto los catalizadores como el inerte estaba comprendido entre 160 y 315 μm . Dichos sólidos se introdujeron al reactor, obteniendo la configuración de lecho fijo con la ayuda de lana de vidrio en los extremos. Previo al inicio del experimento, el catalizador dispuesto en el lecho de reacción es activado a una temperatura determinada (T_{red}) en función de los resultados de TPR, utilizando 100 $\text{cm}^3\text{N}/\text{min}$ de H_2 durante 1 h.

Tras la reducción se enfría (< 60 °C) y se mantiene el lecho en atmósfera inerte para evitar una posible reoxidación del catalizador antes de la estabilización del sistema a las condiciones de reacción.

Para el acondicionamiento a la presión de reacción, primero se introduce al reactor una corriente de N_2 de $75 \text{ cm}^3\text{N}/\text{min}$, y una vez alcanzada la presión deseada, únicamente se alimenta al reactor un caudal de $1 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2O mediante una bomba HPLC y, luego, se calienta el reactor hasta la temperatura de reacción. En cambio, la corriente de N_2 se dirige aguas debajo de la válvula desde la estabilización del sistema con el H_2O y durante la reacción para facilitar el arrastre de los productos de la corriente de salida del reactor a la zona de análisis y como estándar interno.

A continuación, se expone brevemente la metodología seguida en función del estudio:

- a) Efecto del hierro en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol: apartado 4.1.1 del capítulo 4.
- b) Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante el APH de glicerol: apartado 4.1.2 del capítulo 4.
- c) Influencia de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante el APH de glicerol: apartado 4.1.3 del capítulo 4.
- d) Influencia de la adición de calcio en los catalizadores Ni/Al-Ca, la temperatura de calcinación y el tipo de alimentación para la producción de hidrógeno mediante el APR de glicerol: apartado 4.2 del capítulo 4.

Para los estudios a, b y c, los experimentos se han llevado a cabo en el reactor de lecho fijo a la temperatura de $227 \text{ }^\circ\text{C}$ y a la presión de 34 bar absolutos durante 3 horas (excepto en el estudio b que se realizaron experimentos de 1 h y 3 ciclos de 3 h con el mismo catalizador hasta obtener un total de 9 h). Se alimentó una disolución acuosa del 10% en peso de glicerol puro (*Sigma-Aldrich*, pureza: $99,5 \%$), empleando un caudal total de $1 \text{ mL}/\text{min}$ mediante una bomba HPLC.

Para el estudio d, se emplearon las condiciones de operación de $238 \text{ }^\circ\text{C}$ y 37 bar absolutos durante 3 h con una disolución acuosa que contenía un 5% en peso de glicerol (puro o el glicerol crudo refinado, obtenido de la producción de biodiésel), usando un caudal total de $1 \text{ mL}/\text{min}$. La Figura 3.16 muestra una imagen de las dos alimentaciones de glicerol utilizadas en este trabajo.

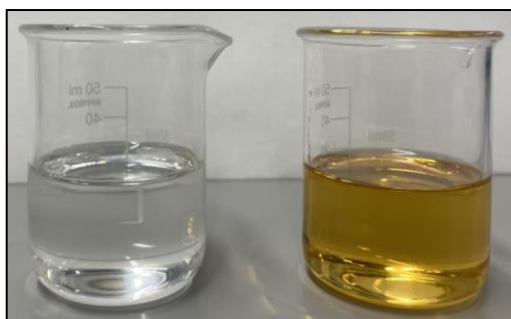


Figura 3.16. Imagen de las diferentes alimentaciones a la izquierda glicerol puro y a la derecha glicerol crudo refinado.

Los productos gaseosos obtenidos tras las reacciones fueron: H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , CO y C_3H_8 . La corriente líquida producto contenía: metanol ($MeOH$), etanol ($EtOH$),

acetol, ácido acético, 1,2-propanodiol (1,2-PDO), etilenglicol (EG) y glicerol no reaccionado.

Para el análisis catalítico se han empleado las siguientes ecuaciones (3.3) – (3.9):

La conversión global de glicerol se calculó usando la siguiente expresión:

$$\text{Conversión de glicerol (\%)} = \frac{n_{\text{glicerol}}^{\text{in}} - n_{\text{glicerol}}^{\text{out}}}{n_{\text{glicerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (3.3)$$

donde, $n_{\text{glicerol}}^{\text{in}}$ y $n_{\text{glicerol}}^{\text{out}}$ son los moles de entrada y salida del glicerol, es decir, lo que se alimenta y lo que no ha reaccionado durante el tiempo de reacción, respectivamente.

Para el cálculo de los rendimientos de carbono a líquidos y a gases se utilizaron las siguientes fórmulas:

$$YC_{\text{líquidos}} (\%) = \frac{n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{EtOH}} + 2n_{\text{Ácido acético}} + 3n_{\text{Acetol}} + 3n_{1,2\text{-PDO}} + 2n_{\text{EG}}}{\text{Moles de carbono total en la alimentación}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$YC_{\text{gases}} (\%) = \frac{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\text{Moles de carbono total en la alimentación}} \times 100 \quad (3.5)$$

donde YC_i representa al rendimiento de carbono a líquidos o gases y n_i son los moles del producto i ($i = \text{gas o líquido}$).

El rendimiento de carbono a alcanos se definió de la siguiente manera:

$$\text{Rendimiento a alcanos (\%)} = \frac{n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} \times 3} \times 100 \quad (3.6)$$

El rendimiento de hidrógeno expresado en % o mg H₂/mol C alimentado como sigue:

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} \times 7} \times 100 \quad (3.7)$$

$$Y_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{mg H}_2}{\text{mol C alimentado}} \right) = \frac{n_{\text{H}_2} \times MW_{\text{H}_2} \times 1000}{\text{Moles de carbono total en la alimentación}} \quad (3.8)$$

donde n_{H_2} son los moles de H₂, MW_{H_2} es el peso molecular del H₂ (2 g/mol).

Los “moles de carbono total” en la alimentación es un término más amplio, especialmente útil cuando se alimenta glicerol crudo refinado, y que corresponde a $n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} \times 3$ cuando se usa el glicerol puro (*Sigma-Aldrich*, pureza: 99,5 %), como alimentación.

La selectividad de carbono a líquidos se definió como el porcentaje del carbono presente en el producto i entre el carbono total de todos los productos líquidos analizados, excluyendo el glicerol no reaccionado. Y la composición de gases se determinó sin considerar el N₂ y H₂O.

El déficit de carbono (ecuación 3.9) se calculó cuando se usaba el glicerol puro como alimentación para conocer la diferencia entre la conversión de glicerol y la suma total del rendimiento de carbono a los productos (gaseosos y líquidos). Una variación menor o igual al 15 % se considera aceptable de acuerdo con la bibliografía [23, 24]. La diferencia

estaría relacionada principalmente por errores durante la recogida y análisis de los productos líquidos y/o la no identificación de algún producto.

$$\text{Déficit de carbono} = \text{Conversión de glicerol} - (YC_{gases} + YC_{líquidos}) \quad (3.9)$$

El experimento con un cierre de balance total de masa mayor o igual al 95 %, se daba por válido.

3.4 Bibliografía

- [1] R.A.J. N.S. Bajaj, Chapter 3 - Energy materials: synthesis and characterization techniques, in: N.T.K. S.J. Dhoble, B. Vengadaesvaran, A. Kariem Arof (Ed.), *Energy Materials*, Elsevier, 2021, pp. 61–82.
- [2] L. García, Tesis doctoral: Pirólisis y gasificación con vapor de agua de biomasa a bajas temperaturas en lecho fluidizado con catalizadores con Ni/Al, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 1997.
- [3] M.M.J. Correa, P. Aliprandini, J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Precipitation of metals from liquor obtained in nickel mining, *Towards Materials Resource Sustainability (Rewas 2016)*, (2016) 333-338.
- [4] A. Alubaid, E.E. Wolf, Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts, *Applied Catalysis*, 40 (1988) 73-85.
- [5] A. Valiente, 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.
- [6] R. Raso, L. Garcia, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 283 (2021) 119598.
- [7] R. Raso, A. Lete, L. Garcia, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with in situ generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: effect of the calcination temperature, *RSC Advances*, 13 (2023) 5483-5495.
- [8] R. Raso, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts, *Molecules*, 28 (2023) 6695.
- [9] J. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. Garcia, J. Arauzo, Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (2009) 214-225.
- [10] M. Miyake, M. Maeda, Dissolution of nickel hydroxide in ammoniacal aqueous solutions, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 37 (2006) 181-188.
- [11] Introduction and summaries, in: C.R. Brundle, C.A. Evans Jr., S. Wilson (Eds.) *Introduction and summaries, Encyclopedia of materials characterization*, 1992.
- [12] C. Tellez, *Diapositivas: Técnicas de caracterización de sólido (superficie específica y volumen de poro)*, Curso 2016-2017.
- [13] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas solid systems - with special reference to the determination of surface-area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 54 (1982) 2201-2218.

- [14] J. Langford, A. Wilson, Scherrer after 60 years - survey and some new results in determination of crystallite size, *Journal of Applied Crystallography*, 11 (1978) 102-113.
- [15] V. Uvarov, I. Popov, Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Materials Characterization*, 85 (2013) 111-123.
- [16] R. Mayada, *Diapositivas: Técnicas de caracterización de sólido (Difracción de Rayos X)*, Curso 2016-2017.
- [17] L. Corporation, CHN628 Carbon/Hydrogen/Nitrogen Determinator Instruction Manual, 2015.
- [18] L. Corporation, TruSpec CHN/CHNS Micro Determinators Instruction Manual, 2010.
- [19] 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.
- [20] T. Attarbach, M.D. Kingsley, V. Spallina, Length new trends on crude glycerol purification: A review, *Fuel*, 340 (2023).
- [21] M.S. Ardi, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1164-1173.
- [22] J. Remon, J. Gimenez, A. Valiente, L. Garcia, 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.
- [23] L. Garcia, 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.
- [24] D. Roy, B. Subramaniam, R. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156 (2010) 31-37.

Capítulo 4 (*Chapter 4*)

Resultados y discusión (*Results and discussion*)

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.1 | Proceso de hidrogenólisis en fase acuosa (APH) de glicerol sin aporte externo de H₂..... | 101 |
| 4.1.1 | Efecto de la cantidad de Fe (Al/Fe) en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol | 101 |
| 4.1.1.1 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe frescos | 102 |
| 4.1.1.2 | Actividad catalítica | 106 |
| 4.1.1.3 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe usados | 109 |
| 4.1.2 | Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante el APH de glicerol | 115 |
| 4.1.2.1 | Actividad catalítica | 115 |
| 4.1.2.2 | Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ | 117 |
| 4.1.3 | Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ | 120 |
| 4.1.3.1 | Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ fresco | 121 |
| 4.1.3.2 | Actividad catalítica | 124 |
| 4.1.3.3 | Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ usado..... | 127 |
| 4.2 | Proceso de reformado en fase acuosa (APR) de glicerol..... | 132 |
| 4.2.1 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca frescos..... | 132 |
| 4.2.2 | APR de glicerol puro | 138 |
| 4.2.2.1 | Actividad catalítica | 138 |
| 4.2.2.2 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca usados | 140 |
| 4.2.3 | APR de glicerol crudo refinado | 143 |
| 4.2.3.1 | Actividad catalítica | 143 |
| 4.2.3.2 | Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca usados | 144 |
| 4.2.4 | Estudio del efecto de la alimentación | 146 |
| 4.3 | Bibliografía | 148 |

4 Resultados y discusión

En este capítulo se exponen los principales resultados obtenidos durante la valorización de glicerol a productos de valor añadido como 1,2-PDO e hidrógeno mediante el proceso de hidrogenólisis en fase acuosa con H_2 generado in situ mediante APR y el proceso de reformado en fase acuosa, respectivamente. Como el uso de catalizadores es fundamental para que los procesos se lleven a cabo adecuadamente, una parte importante de este trabajo ha sido la caracterización de los diferentes catalizadores estudiados. Por ello, se van a mostrar los principales resultados de caracterización de los catalizadores tanto antes como después de ser usados en los procesos de valorización estudiados en este trabajo (APH sin aporte externo de H_2 y APR). Las técnicas de caracterización empleadas han sido muy variadas y ayudan a explicar los resultados obtenidos de la actividad catalítica.

4.1 Proceso de hidrogenólisis en fase acuosa (APH) de glicerol sin aporte externo de H_2

Este apartado se centra en la conversión de glicerol a productos líquidos de valor añadido principalmente, el 1,2-PDO, mediante el proceso de hidrogenólisis en fase acuosa con H_2 generado in situ mediante APR (en adelante APH de glicerol, aunque hace mención también sin adición externa de H_2) usando catalizadores Ni/Al-Fe (Ni/Al, Ni/Al_xFe_y y Ni/Fe) calcinados a 500 °C. Por ende, se estudia el efecto del hierro en la actividad catalítica (artículo I). También, se analiza la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁, siendo dicho catalizador el que presentó la mejor actividad catalítica durante el proceso de APH de glicerol con los catalizadores Ni/Al-Fe (artículo II). A su vez, en este apartado se estudia el efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁ variando la temperatura de 500 a 750 °C (artículo III). Conjuntamente, tal y como se ha comentado anteriormente, se describen las principales características fisicoquímicas de los catalizadores tanto frescos como usados para poder entender bien la actividad catalítica.

Todos los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 227 °C y 34 bar absolutos durante 3 horas (excepto en el caso del estudio de la estabilidad/reutilización), utilizando una disolución acuosa del 10 % en peso de glicerol puro (*Sigma-Aldrich*, pureza: 99,5 %) como alimentación y un caudal total de 1 mL/min. El lecho fijo estaba compuesto por 2 g de catalizador y 5 g de arena, ambos con el mismo diámetro de partícula ($160 < D_p < 315 \mu\text{m}$).

4.1.1 Efecto de la cantidad de Fe (Al/Fe) en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol

En este apartado 4.1.1 se exponen los resultados principales del artículo I, en el cual se estudia el efecto del Fe en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol para maximizar la producción de compuestos de valor añadido como es el 1,2-PDO. Se ha realizado el estudio con los catalizadores sin presencia tanto del hierro (Ni/Al) como del aluminio (Ni/Fe), así como con soportes de óxidos mixtos con diferentes proporciones de

Fe y Al (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃). Todos los catalizadores se calcinaron a 500 °C durante 3 h.

4.1.1.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe frescos

La composición química de los catalizadores calcinados (frescos), tanto teórica como experimental, se muestra en la Tabla 4.1. Se observa que la síntesis de los catalizadores ha sido adecuada, comparando los datos teóricos y experimentales, excepto en el caso del catalizador Ni/Fe. La diferencia entre los resultados teóricos y experimentales del catalizador Ni/Fe puede estar relacionada con la precipitación del Ni con respecto al Fe. El Fe precipita a un pH más bajo que el Ni [1], que puede haber condicionado a que precipite más el Fe que el Ni.

Tabla 4.1. Composición química de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados.

| Catalizador | Teórico (% molar) | | | Experimental* (% molar) | | |
|------------------------------------|-------------------|----|----|-------------------------|------|------|
| | Ni | Al | Fe | Ni | Al | Fe |
| Ni/Al | 28 | 72 | - | 28,3 | 71,7 | - |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 28 | 54 | 18 | 27,8 | 54,2 | 18,0 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 28 | 36 | 36 | 27,2 | 38,1 | 34,7 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 28 | 18 | 54 | 27,3 | 19,6 | 53,0 |
| Ni/Fe | 28 | - | 72 | 19,1 | - | 80,9 |

*: Determinado por ICP-OES.

Las propiedades texturales de los catalizadores calcinados se muestran en la Tabla 4.2. La introducción de Fe causa una disminución en la superficie específica (S_{BET}) del catalizador, aumentando el diámetro de poro (d_p). Sin embargo, los valores máximos de volumen de poro (v_p) se obtuvieron con los catalizadores de soportes de óxidos mixtos (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃) y siendo el catalizador Ni/Fe, el de menor valor.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados.

| Catalizador | Ratio molar Al/Fe | S_{BET}^a (m ² /g) | v_p^b (cm ³ /g) | d_p^b (nm) |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------|
| Ni/Al | 1/0 | 231 | 0,144 | 3,31 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 3/1 | 222 | 0,211 | 3,93 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 1/1 | 172 | 0,193 | 4,45 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 1/3 | 138 | 0,184 | 5,81 |
| Ni/Fe | 0/1 | 61 | 0,106 | 7,41 |

^a: Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^b: Método Barret-Joyner-Halenda (BJH) en la rama de adsorción.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores calcinados se representan en la Figura 4.1. Según la clasificación de la IUPAC [2], estas isotermas corresponden a las de tipo IV y son características de materiales mesoporosos.

Se sabe que el Al₂O₃ es un material mesoporoso y su presencia en los catalizadores, excepto en el catalizador Ni/Fe, podría favorecer la estructura mesoporosa. La estructura del catalizador Ni/Fe podría estar relacionada con los óxidos de Fe que proporcionan también una estructura mesoporosa. Además, se produjo un ciclo de histéresis en los catalizadores después de P/P₀ = 0,4 de tipo H2, correspondiente a partículas con poros interconectados de diferente tamaño y forma [3, 4].

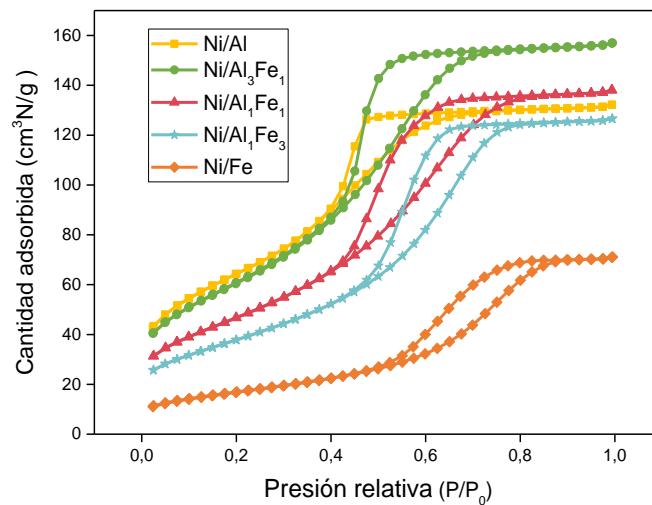


Figura 4.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados.

La estructura cristalina de los catalizadores calcinados se representa en la Figura 4.2. Todos los catalizadores son bastante amorfos, excluyendo el catalizador Ni/Fe. Por tanto, los amplios picos de difracción y las bajas intensidades dificultaron la asignación de las fases. Sin embargo, se pudo proponer la existencia de algunas fases. Las fases identificadas en el catalizador Ni/Al son NiO (JCPDS 00-001-1239) y γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-029-0063). También, se analizan los picos de difracción de NiAl₂O₄ a 2 θ igual a 37,0°, 45,0° y 65,5° (JCPDS 00-010-0339).

Según Alzamora y cols. [5], a bajas temperaturas de calcinación (300 – 600 °C), las hidrotalcitas calcinadas constan de dos fases diferentes: (1) una fase cristalina de NiO que contiene iones Al³⁺ y (2) una estructura γ -Al₂O₃ que puede contener los iones Ni²⁺. La fase NiAl₂O₄ se obtiene por la interacción entre NiO y Al₂O₃ durante la calcinación y su presencia depende de la relación molar Ni/Al y de la temperatura de calcinación [5].

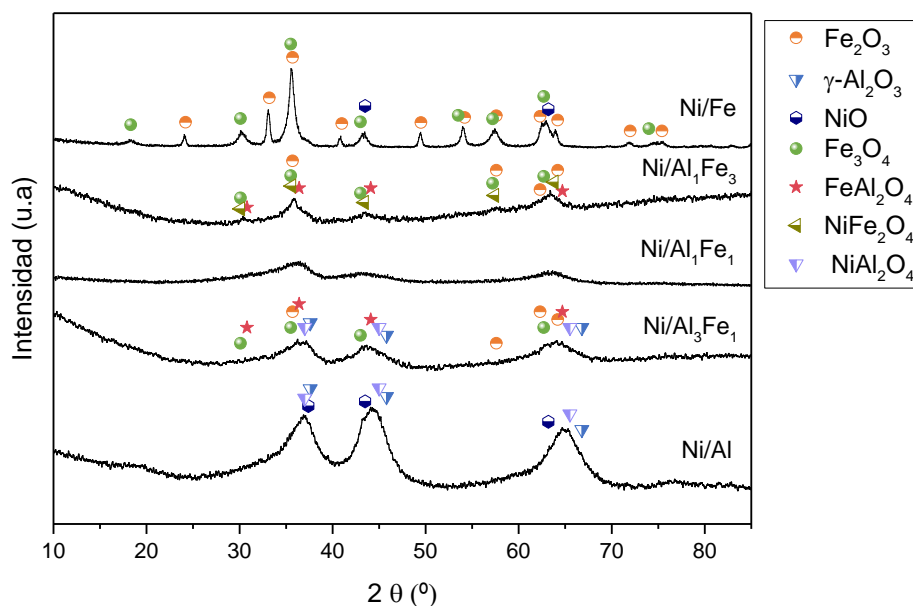


Figura 4.2. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados.

Los picos de difracción de γ - Al_2O_3 y NiAl_2O_4 se observan también en el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Fe}_1$ (con menos proporción de hierro) a diferencia de los catalizadores de soportes de óxidos mixtos con más proporción de Fe. La presencia de la fase NiAl_2O_4 disminuyó con el aumento del contenido de Fe y la disminución de Al, como analizaron Meng y cols. [6]. Con la adición de Fe se identifican las fases de Fe_2O_3 (JCPDS 00-001-1053) y Fe_3O_4 (JCPDS 00-001-1111), como se observa en la Figura 4.2, y sus contenidos aumentan con el incremento del contenido de Fe. Se identifica, por otro lado, la fase de NiFe_2O_4 (JCPDS 01-086-2267) en los catalizadores con más contenido de Fe ($\text{Ni}/\text{Al}_1\text{Fe}_1$ y $\text{Ni}/\text{Al}_1\text{Fe}_3$), que se forma durante la calcinación debido a la interacción entre NiO y Fe_2O_3 [7]. Además, se observa la presencia de la fase de FeAl_2O_4 (JCPDS 01-086-2320) en los catalizadores de soportes de óxidos mixtos. La espinela FeAl_2O_4 se obtiene de la reacción entre FeO y Al_2O_3 . No se identificó la fase de FeO , lo que podría significar que el Fe estaría muy bien disperso sobre la superficie del Al_2O_3 , provocando que tuviera una estructura de espinela perfecta, según lo reportado por Kim y cols. [8]. Las fases identificadas en el catalizador Ni/Fe son NiO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

La reducibilidad de los catalizadores se determinó a partir de los resultados TPR- H_2 . La Tabla 4.3 muestra los resultados TPR- H_2 obtenidos tras el ajuste Gaussiano de los perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados (artículo I).

Para la asignación de las fases se tuvieron en cuenta los resultados de XRD y algunas referencias bibliográficas [7-9]. Las especies α - NiO se atribuyen a la fase de NiO con débil interacción con el soporte, mientras que las especies γ - NiO se asignan a la reducción de NiAl_2O_4 o fases de Ni con fuerte interacción con el soporte. Los picos a altas temperaturas se atribuyeron a la reducción de las fases FeAl_2O_4 , NiFe_2O_4 y NiAl_2O_4 . Los catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_1\text{Fe}_1$ y $\text{Ni}/\text{Al}_1\text{Fe}_3$ presentaron curvas anchas centradas en 675 y 735 $^\circ\text{C}$, respectivamente, que podrían atribuirse a la reducción de FeAl_2O_4 y NiFe_2O_4 . No se consideró la presencia de especies β - NiO (artículo I).

Tabla 4.3. Resultados TPR-H₂ de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados.

| Catalizador | Consumo total de H ₂ (mmol/g) | Temperatura de reducción (°C)/Contenido relativo (%) [*] | | | | | |
|------------------------------------|--|---|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | | α -NiO | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | NiFe ₂ O ₄ | FeAl ₂ O ₄ | γ -NiO |
| Ni/Al | 4,9 | 343/2,1 | - | - | - | - | 633/97,9 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 8,28 | 311/5,6 | 430/9,9 | 535/36,6 | - | - | 650/47,9 ^a |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 15,13 | 309/8,4 | 400/32,7 | 457/39,0 | 665/19,9 ^b | - | - |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 16,94 | 380/38,7 ^c | - | 514/36,0 | 735/25,3 ^b | - | - |
| Ni/Fe | 23,44 | 325/18,5 | 489/60,3 | 597/21,2 | - | - | - |

^{*}: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

^a: Corresponde a la reducción total de NiAl₂O₄ and FeAl₂O₄.

^b: Corresponde a la reducción total de NiFe₂O₄. and FeAl₂O₄.

^c: Corresponde a la reducción total de α -NiO and Fe₂O₃.

En general, los picos en el rango de temperatura bajo (200 – 440 °C) se atribuyen a la reducción de las especies α -NiO y/o a la reducción del pico Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Los picos característicos en el rango medio (440 – 600 °C) corresponden a la reducción de las especies β -NiO y/o la reducción de Fe₃O₄ a Fe. Mientras, que los picos en el intervalo de 550 y 750 °C se asignan a la reducción de las especies de γ -NiO (Ni/Al₂O₄) [6]. Las fases FeAl₂O₄ y NiFe₂O₄ se reducen a altas temperaturas [8, 9].

Además, se observa que la adición de Fe genera un mayor consumo total de H₂, obteniendo un incremento con el aumento de Fe como se observa en la Tabla 4.3. Meng y cols. [6] sugirieron que el aumento en el contenido de Fe mejora la reducción de especies de NiO en catalizadores Ni-Fe/Al₂O₃.

La acidez de los catalizadores se analizó con los resultados TPD-NH₃. Para demostrar los tipos de regiones de desorción, se realizó un análisis de ajuste Gaussiano a los perfiles de TPD-NH₃ de los catalizadores calcinados (artículo I) y en la Tabla 4.4 se recogen los resultados obtenidos. Los catalizadores Ni/Al y Ni/Al₃Fe₁ mostraron tres regiones principales. Para los catalizadores Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃ existían cuatro regiones. Mientras, el catalizador Ni/Fe presentó cinco.

En general, y teniendo en cuenta referencias bibliográficas [10, 11], la fuerza de los centros ácidos se clasificó en débil (< 200 °C, T1), débil-moderada (200 – 300 °C, T2), moderada (300 – 450 °C, T3), fuerte (450 – 700 °C, T4) y muy fuerte (> 700 °C, T5).

Los perfiles TPD-NH₃ mostraron que los catalizadores presentaban centros ácidos débiles (F1), débiles-moderados (F2) y fuertes (F4), encontrando un pico adicional correspondiente a centros de acidez moderada (F3) solo en el catalizador Ni/Fe. La presencia de estos centros F3 puede estar originada por la ausencia de Al.

Tabla 4.4. Resultados TPD-NH₃ de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados.

| Catalizador | Temperatura (°C)/Cantidad relativa (%)* | | | | | Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$) |
|------------------------------------|---|-----------|----------|-----------|---------|--|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | T4/F4 | T5/F5 | |
| Ni/Al | 187/10,67 | 286/36,06 | - | 593/53,27 | - | 891,65 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 175/7,0 | 269/50,2 | - | 588/42,8 | - | 820,22 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 170/7,0 | 257/59,9 | - | 571/31,4 | 754/1,7 | 459,58 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 181/18,5 | 264/52,2 | - | 547/24,1 | 719/5,2 | 450,01 |
| Ni/Fe | 176/17,6 | 256/50,3 | 396/19,5 | 566/6,7 | 731/5,9 | 152,06 |

*: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

La disminución del contenido de Al, o lo que es lo mismo la reducción de la relación molar Al/Fe, conlleva a un decrecimiento del porcentaje de centros ácidos fuertes (F4) desde el 53 al 7 % que presentan los catalizadores Ni/Al y Ni/Fe, respectivamente (Tabla 4.4). Adicionalmente, los catalizadores Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ y Ni/Fe muestran un pico característico con los centros ácidos muy fuertes (F5), cuyo porcentaje aumenta con el incremento de Fe. La cantidad total de centros ácidos disminuye de 891,65 a 152,06 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ con la reducción de la relación molar Al/Fe.

4.1.1.2 Actividad catalítica

Para estudiar el efecto de Fe en los catalizadores Ni/Al-Fe se ha llevado a cabo el proceso de APH de glicerol usando los catalizadores Ni/Al-Fe estudiados, a 227 °C y 34 bar absolutos durante 3 h. Previo a la actividad catalítica, los catalizadores sin contenido de Fe (Ni/Al) y con contenido de Fe (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ y Ni/Fe) fueron reducidos a 600 y 500 °C con una corriente de H₂ (caudal de 100 cm³N/min) durante 1 h, respectivamente, en función de los resultados TPR-H₂. La Figura 4.3 ilustra la conversión de glicerol, los rendimientos de carbono tanto a gases como a líquidos obtenidos durante el proceso.

Se observa que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ presenta la mayor conversión de glicerol (42,3 %), rendimientos de carbono a líquidos (30,5 %) y a gases (6,6 %). Además, el rendimiento de carbono (YC) a líquidos es mayor que el YC a gases para todos los catalizadores, ya que en las condiciones de operación en los que se han llevado estos experimentos, está más favorecida la producción de líquidos que de gases [12].

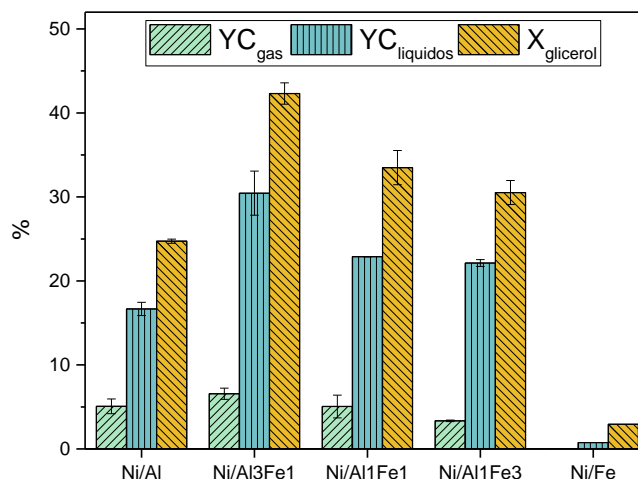


Figura 4.3. Estudio del efecto de la cantidad de Fe en los catalizadores Ni/Al-Fe: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos ($YC_{\text{líquidos}}$).

Primero, se analiza que cuando se añade la menor cantidad de Fe estudiada (Ni/Al₃Fe₁) al catalizador Ni/Al, hay un aumento en la conversión de glicerol de 24,7 a 42,3 % y el rendimiento de carbono tanto a líquidos de 16,7 a 30,5 % como a gases de 5,1 a 6,6 %. Sin embargo, se observa que a medida que aumenta el contenido de Fe en el catalizador se produce una reducción de dichas variables: la conversión de glicerol va disminuyendo progresivamente desde 42,3 % para el catalizador Ni/Al₃Fe₁, hasta 2,9 % en el caso del catalizador con mayor contenido de hierro estudiado (Ni/Fe), siendo este último el que presenta menor conversión de glicerol. Por otro lado, disminuye tanto el rendimiento de carbono a líquidos de 30,5 a 0,8 % como a gases de 6,6 a 0,02 %. Por tanto, se puede concluir que la actividad catalítica decae en el siguiente orden: Ni/Al₃Fe₁ > Ni/Al₁Fe₁ > Ni/Al₁Fe₃ > Ni/Al > Ni/Fe, siendo los catalizadores con soportes de óxidos mixtos los que presentan la mayor actividad catalítica en comparación a los catalizadores de Ni/Al y Ni/Fe. Bastan y cols. [13] observaron la misma tendencia con los catalizadores soportados con óxidos mixtos (Ni/Al₂Mg₁, Ni/Al₁Mg₁ y Ni/Al₁Mg₂) cuando estudiaron el APR de glicerol con los catalizadores Ni/Al₂O₃-MgO.

Como se ha presentado, durante el proceso de APH de glicerol se obtienen productos gaseosos y líquidos. Los productos gaseosos estaban compuestos por H₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ y una cantidad despreciable de CO, siendo los productos mayoritarios el H₂ y el CO₂ para todos los catalizadores. También, se encontró que la relación de rendimiento alcano/H₂ disminuyó de 2,66 a cero con el aumento del contenido de Fe, obteniendo el mejor rendimiento a H₂ con el catalizador Ni/Al₃Fe₁. Una información detallada de los productos gaseosos se analiza en el artículo I. Durante las 3 h de reacción no se apreció desactivación de los catalizadores. Además, el tiempo de reacción es demasiado corto para estudiar la estabilidad del catalizador.

La Figura 4.4 muestra la selectividad de carbono a líquidos de los diferentes catalizadores Ni/Al-Fe. Se observa que, para todos los catalizadores que contienen Al, el producto líquido con mayor selectividad de carbono es el 1,2-PDO, obteniendo el valor más alto alrededor de 71 % con el catalizador Ni/Al₃Fe₁. Seguidamente, se encuentran el

acetol y etilenglicol entre los mayoritarios en comparación con el metanol, etanol y ácido acético. Sin embargo, para el catalizador Ni/Fe el líquido mayoritario es el acetol y no se observa presencia de 1,2-PDO.

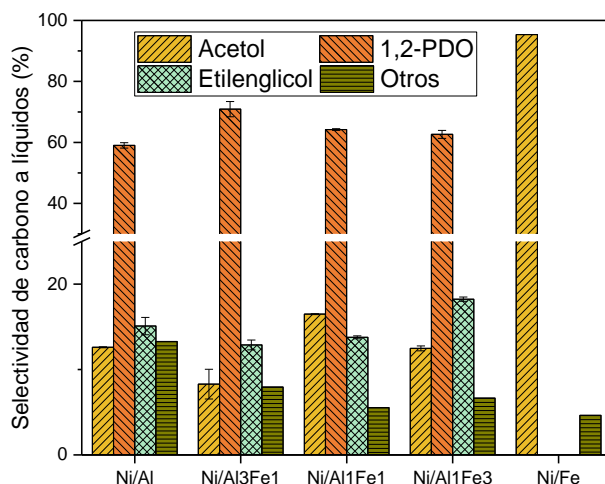


Figura 4.4. Estudio del efecto de la cantidad de Fe en los catalizadores Ni/Al-Fe: selectividad de carbono a líquidos de los catalizadores Ni/Al-Fe. Otros: metanol, etanol y ácido acético.

Durante el proceso de APH de glicerol existen dos rutas principales en la fase líquida. En la ruta 1 se da la deshidratación de glicerol a acetol que tiene lugar preferentemente en centros ácidos, y luego dicho producto se hidrogena para dar lugar a 1,2-PDO en centros metálicos. Esta es la ruta principal del APH de glicerol. En la ruta 2 se produce la deshidrogenación de glicerol, formando gliceraldehído que posteriormente se descarbonila generando el etilenglicol. El metanol se podría producir a partir del etilenglicol mediante deshidrogenación/descarbonilación. También, se podría generar el etanol a partir del etilenglicol mediante deshidratación/hidrogenación [12, 14-17]. La Figura 4.5 recoge las dos principales rutas citadas.

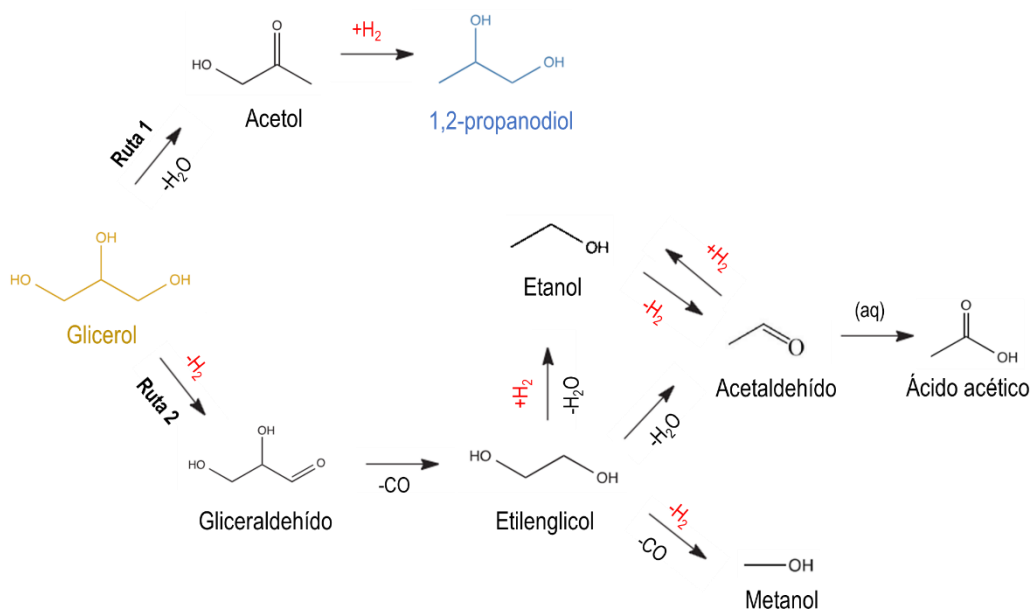


Figura 4.5. Posibles rutas durante la valorización de glicerol a productos estudiados en este trabajo.

Según los resultados de selectividad de carbono a líquidos, se podría concluir que en las condiciones de operación estudiadas y para los catalizadores que contienen Al, se ve favorecida la ruta 1 con la producción de 1,2-PDO a partir de la deshidratación de glicerol a acetol, por lo que, es importante la acidez del soporte entre otros factores. En los análisis, no se ha detectado el gliceraldehído, producto intermedio de la ruta 2. Sin embargo, se considera la participación de la ruta 2 debido a la existencia de etilenglicol que se obtiene de la rápida descarbonilación del gliceraldehído [18, 19]. Por otro lado, con el catalizador Ni/Fe se obtiene una selectividad de carbono a acetol del 95,4 % que podría estar relacionada con que no se produce la hidrogenación del acetol a 1,2-propanodiol.

Comparando los resultados de los productos líquidos mayoritarios (1,2-PDO, acetol y etilenglicol) obtenidos con el catalizador Ni/Al₃Fe₁ con otros resultados de la bibliografía como se expone en el artículo I, se dedujo que el valor óptimo de rendimiento a 1,2-PDO es 0,810 g/g_{glycerol}. Dicho valor se consigue mediante la hidrogenólisis de glicerol con aporte externo de H₂ y empleando un valor muy alto de la relación W/m (~800 g_{cat}·min/g_{glycerol}) [20]. Se encontró que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ tenía una conversión de glicerol baja pero que presentaba un rendimiento a 1,2-PDO mayor que otros autores [14, 15, 21]. Esto significa que este catalizador es selectivo para la producción del 1,2-PDO.

4.1.1.3 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe usados

La Figura 4.6 representa las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores usados que corresponden a las de tipo IV. Se mantiene la formación de una histéresis de tipo H2 en los catalizadores Ni/Al y Ni/Al₃Fe₁ tras su uso. En cambio, los otros catalizadores (Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ y Ni/Fe) presentan una histéresis tipo H3 que produce agregados de partículas en forma de placas, obteniendo poros en forma de hendidura [3, 4].

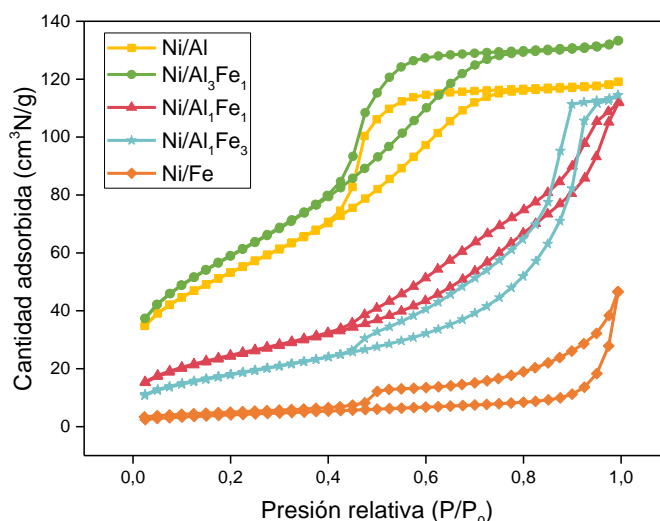


Figura 4.6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al-Fe usados.

En la Tabla 4.5 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores usados. Después del uso de los catalizadores se observa una disminución de la superficie

específica, siendo el catalizador Ni/Al₃Fe₁, el que menos se reduce, y el catalizador Ni/Fe, el que más. Ambos catalizadores presentaron los mejores y peores resultados catalíticos, respectivamente.

Tabla 4.5. Propiedades texturales y tamaño cristallita de metal y de boehmita de los catalizadores Ni/Al-Fe usados.

| Catalizador | S _{BET} ^a (m ² /g) | v _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) | XRD ^c (nm) | | STEM ^d (nm) |
|------------------------------------|---|--|----------------------------------|-----------------------|---------|------------------------|
| | | | | Metal [*] | AlO(OH) | |
| Ni/Al | 192 | 0,130 | 4,18 | 6 | 9 | 12,3 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 215 | 0,151 | 3,94 | 5 | 15 | 8,4 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 88 | 0,158 | 5,39 | 12 | 24 | - |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 66 | 0,168 | 9,00 | 14 | - | - |
| Ni/Fe | 15 | 0,040 | 3,14 | 40 | - | - |

^a: Método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET)

^b: Método *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) en la rama de adsorción.

^c: Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^d: Tamaño medio de partícula metálica rica en fase de Ni.

^{*}: Tamaño de cristallita de Ni (Ni/Al), FeNi₃ (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃) y kamacita (Ni/Fe).

La estructura cristalina de los catalizadores Ni/Al-Fe usados se ilustra en la Figura 4.7. Se encontró que las fases presentes en los catalizadores usados fueron las mismas que en los catalizadores reducidos, excepto la fase de boehmita (artículo I). La estructura de los catalizadores cambió después de la reacción y su previa reducción, volviéndose más cristalina. En el catalizador Ni/Al se observan intensidades características de la fase de Ni a $2\theta = 44,5^\circ$, $51,8^\circ$ y $76,4^\circ$ (JCPDS 01-087-0712). La fase de boehmita (AlO(OH)) se aprecia claramente en los catalizadores Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁ y Ni/Al₁Fe₁, debido a la presencia de las intensidades principales de $2\theta = 14,4^\circ$, $28,1^\circ$, $38,3^\circ$, $48,9^\circ$ y $71,9^\circ$ (JCPDS 01-074-1895), según lo citado también por Freitas y cols. [21]. La boehmita se forma a partir de la reacción de Al₂O₃ con H₂O. Según Freitas y cols. [21], la presencia de partículas metálicas retarda la formación de la boehmita a partir de la γ -Al₂O₃, y los resultados obtenidos en este trabajo corroboran este efecto. La reducción del pico principal de la boehmita a $2\theta = 14,4^\circ$, indica que su contenido disminuye con el aumento del contenido de Fe en el catalizador. Por otra parte, el tamaño de cristallita de boehmita, calculado a partir de la ecuación de Scherrer ($2\theta = 14,4^\circ$) [22, 23], incrementó de 9 a 24 nm con el aumento del contenido de Fe (Tabla 4.5).

La presencia de la fase cristalina de SiO₂ (JCPDS 00-046-1045) en los catalizadores Ni/Al, Ni/Al₁Fe₃ y Ni/Fe se debe a la incompleta separación de la arena del catalizador antes de la caracterización.

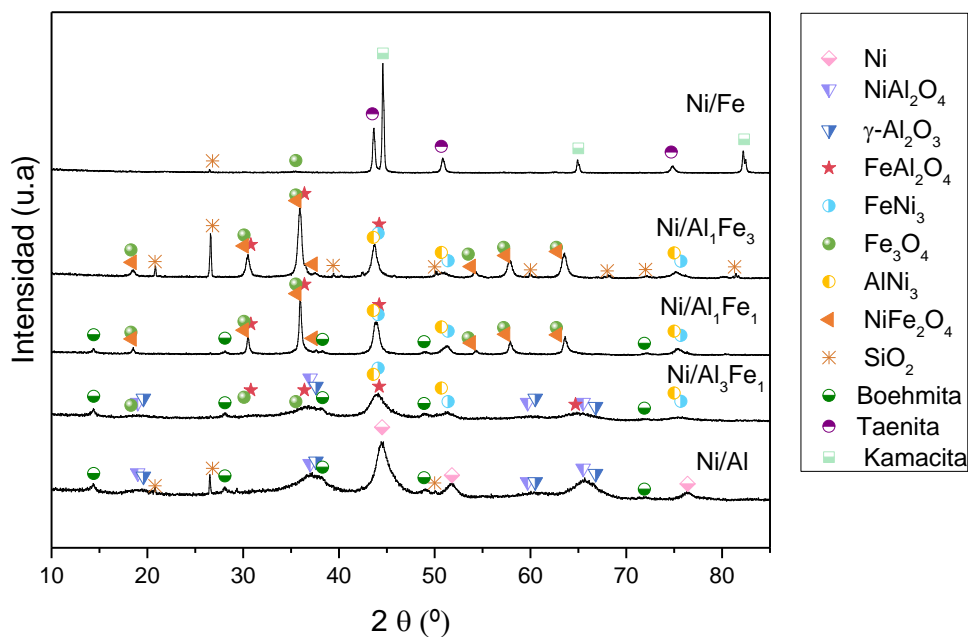


Figura 4.7. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Fe usados.

Se sigue observando la presencia de la fase Fe_3O_4 en los catalizadores con contenido de Fe después de usarlos, pero su cantidad disminuye especialmente en el catalizador Ni/Fe debido a su total reducibilidad tras el tratamiento de reducción. Pero no se observa la fase de Fe_2O_3 en dichos catalizadores.

Como los patrones de Fe_3O_4 , FeAl_2O_4 y NiFe_2O_4 son similares, especialmente el pico de intensidad característico a 2θ alrededor de 36° , por lo que estas fases podrían estar presentes en los catalizadores Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃. Además, se observa la presencia de las fases Fe_3O_4 y FeAl_2O_4 en el catalizador Ni/Al₃Fe₁. Adicionalmente, también se encuentra la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NiAl_2O_4 en los catalizadores Ni/Al y Ni/Al₃Fe₁.

La presencia de FeNi_3 a $2\theta = 44,1^\circ$, $51,4^\circ$ y $75,7^\circ$ (JCPDS 03-065-3244) y de la fase AlNi_3 a $2\theta = 43,6^\circ$, $50,7^\circ$ y $75,0^\circ$ (JCPDS 00-050-1265) podrían estar presentes simultáneamente en los catalizadores Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃, debido a que presentan patrones similares y es complicado diferenciarlos siendo la estructura de los catalizadores poco cristalina. Los picos de difracción a $2\theta = 43,5^\circ$, $50,7^\circ$ y $74,7^\circ$ y a $2\theta = 44,6^\circ$, $65,0^\circ$ y $82,3^\circ$ se atribuyen a la fase de taenita (JCPDS 00-047-1417) y kamacita (JCPDS 03-065-7752), respectivamente, que se detectan en el catalizador Ni/Fe.

Los tamaños de las cristalitas de Ni, FeNi_3 y kamacita (Tabla 4.5) se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer [22, 23] para valores de $2\theta = 44,5^\circ$, $44,1^\circ$ y $44,6^\circ$, respectivamente. El catalizador Ni/Al₃Fe₁ presentó el tamaño de cristalitas más pequeño y este fue el catalizador con mayor actividad catalítica. Aunque el catalizador de Ni/Al tuvo un tamaño de cristalitas inferior a los otros dos catalizadores con soportes de óxidos mixtos (Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃), estos catalizadores presentaron mayor actividad catalítica que dicho catalizador.

También, se pudo calcular el tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores Ni/Al y Ni/Al₃Fe₁ mediante la técnica STEM (Tabla 4.5). Se midieron unas doscientas

partículas ricas en fase de Ni por muestra (catalizador) con la ayuda de un software de procesamiento de imágenes (imageJ) y se estimó el tamaño medio de aproximadamente 12,3 y 8,4 nm para los catalizadores Ni/Al y Ni/Al₃Fe₁, respectivamente. No fue posible obtenerlo para los otros catalizadores que se podría relacionar con la formación de partículas en forma de placas y agregados no rígidos, como se observó con la técnica de fisisorción de N₂ (artículo I). Además, aunque los tamaños de partículas metálicas determinados por STEM y XRD son ligeramente diferentes, ambas técnicas han mostrado que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ presenta el tamaño más pequeño y, por tanto, corresponde a la mayor dispersión.

La presencia de la fase FeNi₃ en los catalizadores con soportes de óxidos mixtos podría favorecer la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO y la conversión de glicerol, teniendo en cuenta los resultados catalíticos obtenidos, donde estos tres catalizadores mostraron los mejores resultados, siendo el mejor de todos ellos, el Ni/Al₃Fe₁. En cambio, las aleaciones de Ni-Fe (taenita y kamacita) no favorecieron el APH de glicerol. Por tanto, la fase FeNi₃ podría tener un papel importante en la hidrogenólisis en fase acuosa de glicerol. Esto significa que la actividad catalítica se debe a las fases presentes en los catalizadores reducidos, principalmente el Ni metálico para el catalizador de Ni/Al y FeNi₃ para los catalizadores con soportes de óxidos mixtos.

La presencia de fases Ni-Fe en los catalizadores reducidos ha mostrado un efecto positivo en distintas reacciones de hidrogenación. Así, en el trabajo de Shi y cols. [24] se explican los beneficios de las nanopartículas de Ni-Fe en comparación con el sistema monometálico de Ni para la hidrogenación catalítica de moléculas orgánicas. Las nanopartículas de Ni-Fe presentaron velocidades y selectividades más altas que las monometálicas de Ni para la hidrogenación de enlaces C=C, C=N y C=O. Por ejemplo, la formulación Ni₇₅Fe₂₅ favoreció la hidrogenación de CO y CO₂, mientras que la formulación Ni₈₀Fe₂₀ fue la más activa para el reformado en seco y con vapor de agua, entre otras formulaciones. Li y cols. [25] analizaron que la formación de FeNi₃ durante la reducción de los catalizadores era beneficiosa para la reacción de reformado seco de metano (DRM, *dry reforming of methane*). Concluyeron que la presencia de FeNi₃ favorecía la reacción DRM porque el catalizador FeNiAl presentó mejor comportamiento catalítico que el catalizador NiAl. Meng y cols. [6] informaron que la formación de la aleación Ni-Fe durante la reducción fue un factor importante para la reacción de metanación de CO sobre las especies de Ni que existían en el catalizador.

Para estudiar la morfología de los catalizadores se utilizó la técnica FESEM. La Figura 4.8 muestra las imágenes FESEM de los catalizadores tanto calcinados como usados. Se observa que la morfología de los catalizadores cambió después de su uso. Además, las imágenes FESEM de los catalizadores usados (Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁ y Ni/Al₁Fe₁) revelan la morfología de la boehmita, que fue identificada mediante la técnica XRD. Se observa que la morfología de la boehmita cambia con la variación del contenido de Al en los catalizadores. Denigres y cols. [26] analizaron que la morfología de la boehmita varía dependiendo de la condición inicial de la síntesis hidrotermal, adaptando formas como cubos, placas gruesas, formas alargadas o partículas similares a plaquetas.

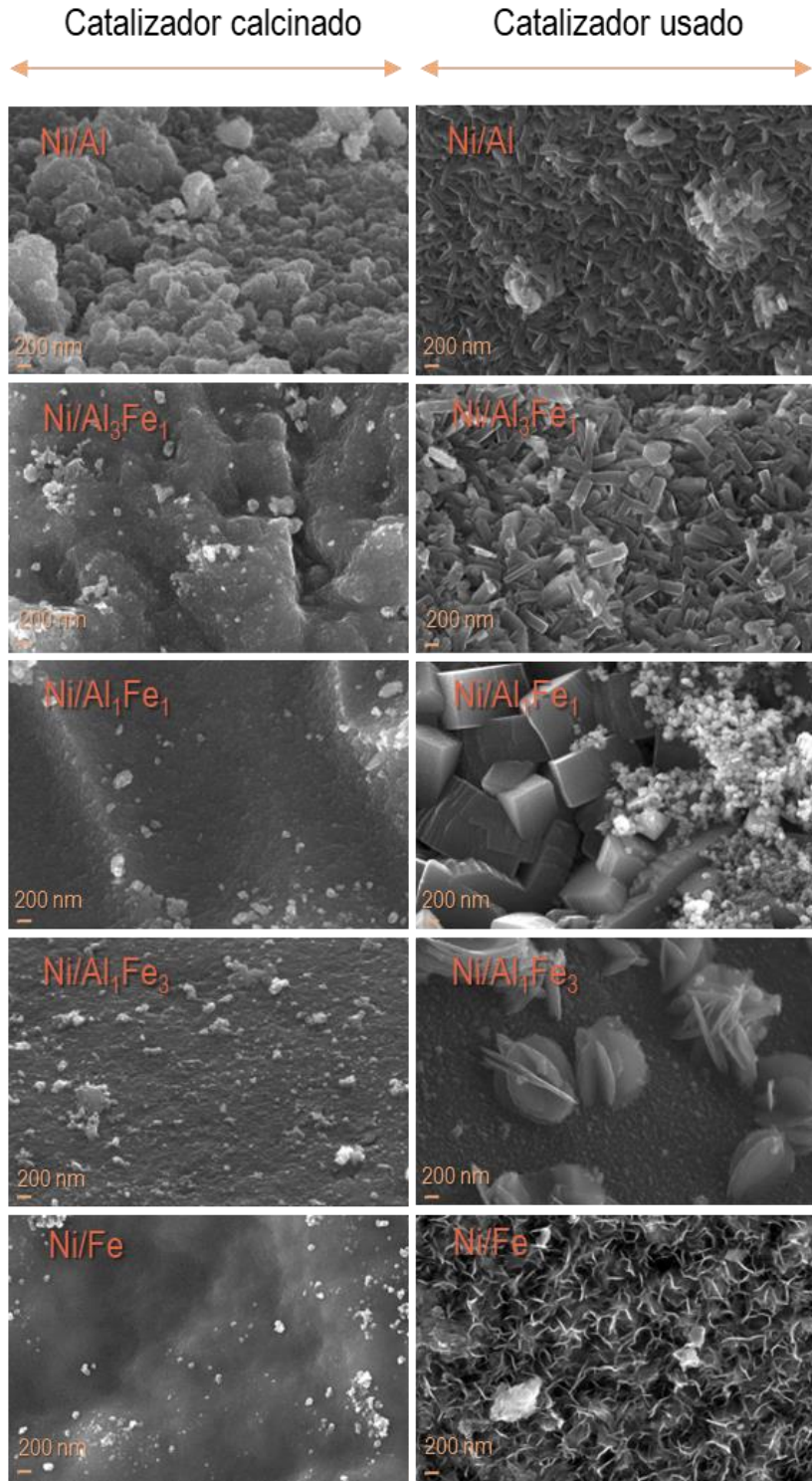


Figura 4.8. Imágenes FESEM de los catalizadores Ni/Al-Fe calcinados y usados.

Además, se estudió la morfología del catalizador reducido Ni/Al₃Fe₁, que presentó el mejor comportamiento durante el proceso APH de glicerol, para analizar la influencia de la etapa de la activación del catalizador (reducción). Casi no se vio diferencias entre la morfología del catalizador calcinado y reducido (Figura 4.9).

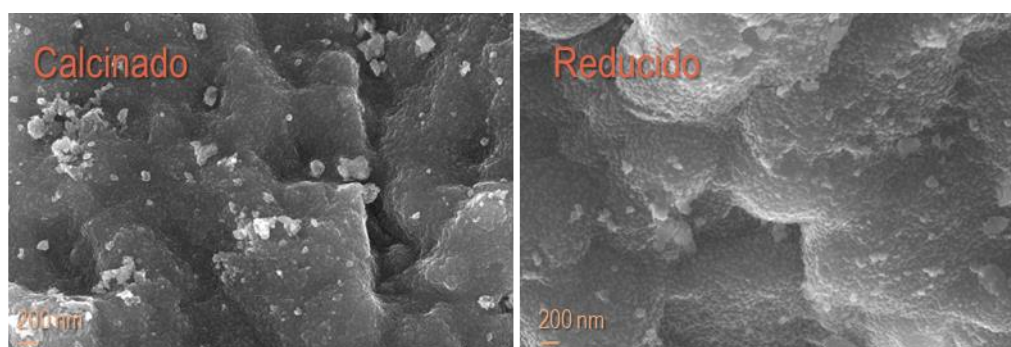


Figura 4.9. Imágenes FESEM del catalizador Ni/Al₃Fe₁ calcinado y reducido.

Finalmente, se realizó un análisis elemental (CHN) a los catalizadores usados para determinar la posible formación de coque. Se observó que los catalizadores con soportes mixtos (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃) presentaron menor formación de coque expresada en mg C/(g_{cat}·g_{glicerol reaccionado}), que los catalizadores Ni/Al y Ni/Fe (Tabla 4.6), y fueron también los catalizadores con soportes de óxidos mixtos los que mostraron los mejores resultados catalíticos. Este es otro aspecto de interés a tener en cuenta para la fabricación de productos de valor añadido como 1,2-PDO mediante el proceso de APH de glicerol.

En la Tabla 4.6, el contenido de H (% en peso) podría estar relacionado con la formación de boehmita (AlO(OH)), y se observa que los catalizadores que presentaron boehmita en sus estructuras después de usarlos (Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁ y Ni/Al₁Fe₁) tienen mayor valor.

Tabla 4.6. Análisis elemental (CHN) de los catalizadores Ni/Al-Fe usados.

| Catalizador | C (% en peso) | H (% en peso) | Ratio mg C/(g _{cat} ·g _{glicerol reaccionado}) |
|------------------------------------|------------------|------------------|--|
| Ni/Al | 3,70 | 1,53 | 8,76 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 3,78 | 1,61 | 5,22 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 3,13 | 1,09 | 5,42 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 2,61 | 0,65 | 4,91 |
| Ni/Fe | 2,01 | 0,49 | 38,94 |

En conclusión, el catalizador Ni/Al₃Fe₁ mostró los mejores resultados catalíticos con mayor rendimiento a H₂. Esto significa que la combinación de alta acidez, interacción de metales (Ni, Al y Fe), tamaño pequeño de cristalita y estabilidad de la superficie específica influye en la alta hidrogenación de acetol a 1,2-PDO debido a la presencia de H₂ en el medio de reacción causada por la conversión parcial de glicerol en gases. Por el contrario, el catalizador Ni/Fe presentó los peores resultados de acidez total y conversión de glicerol con un rendimiento de carbono a gases despreciable, lo que implica la baja hidrogenación de acetol a 1,2-PDO. Además, la ausencia de interacciones Ni-Al y Ni-Al-

Fe podría ser la razón de la baja actividad catalítica del catalizador Ni/Fe. Se requiere cierto rendimiento de carbono a productos gaseosos para generar el hidrógeno que participa en la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO, producto de interés. Por ende, la acidez y la interacción metálica de Ni-Al-Fe pueden desempeñar un papel importante en la actividad catalítica.

4.1.2 Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante el APH de glicerol

En este apartado 4.1.2 se exponen los resultados principales del artículo II, en el que se estudia la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ que presentó los mejores resultados catalíticos en el APH de glicerol. Por lo que, las características fisicoquímicas del catalizador fresco son las que se mostraron en el apartado 4.1.1.

4.1.2.1 Actividad catalítica

En este trabajo para estudiar la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ se han llevado a cabo experimentos a 227 °C y 34 bar durante diferentes tiempos de reacción, de 1 h o realizados en 3 ciclos de 3 h/ciclo (total 9 h de reacción con el mismo lote de lecho fijo), previamente reducido a 500 °C con H₂ (caudal de 100 cm³N/min) durante 1 h. La Figura 4.10 muestra la conversión de glicerol y los rendimientos de carbono a líquidos y a gases para estos experimentos. Claramente, se observa que el catalizador mantuvo su actividad catalítica durante los ciclos realizados. Pequeñas diferencias se apreciaban durante 1 y 9 h de reacción, por lo que, el comportamiento del catalizador fue bastante estable durante un período de 9 h.

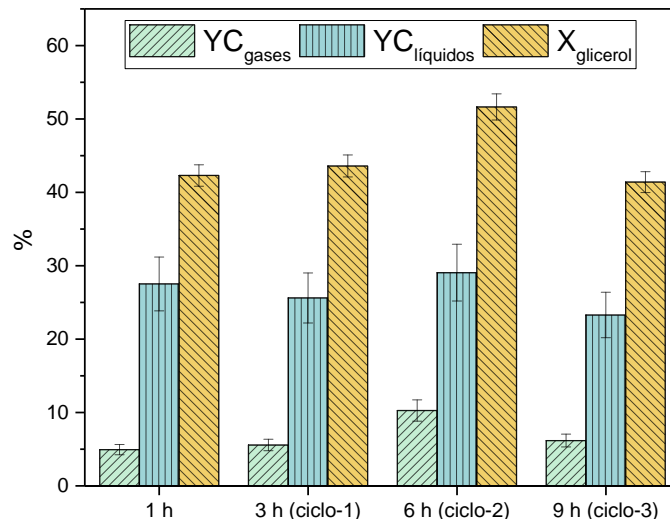


Figura 4.10. Estudio de estabilidad del catalizador Ni/Al₃Fe₁: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos (YC_{líquidos}).

Como se analizó en el apartado 4.1.1, los resultados mostraron más rendimiento de carbono a líquidos que a gases, como era de esperar en estas condiciones de operación. También, los productos gaseosos principales fueron H₂ y CO₂. Se obtuvieron unos valores de conversión de glicerol, rendimiento de carbono a líquidos y a gases de entre

aproximadamente 41 – 52 %, 23 – 29 % y 5 – 10 %, respectivamente, siendo a las 6 h de reacción cuando se obtuvo un valor ligeramente más alto de dichas variables.

En la Figura 4.11 se muestran los resultados de selectividad de carbono a líquidos obtenidos para los diferentes casos. Se observa que los principales productos líquidos son 1,2-PDO, acetol, etilenglicol y etanol, obteniendo en todos los casos como producto mayoritario el 1,2-PDO (~ 61 – 71 %). Como productos líquidos minoritarios se detectaron pequeñas trazas de metanol y ácido acético.

Teniendo en cuenta las posibles rutas de reacción durante la producción de los líquidos expuestas en el apartado 4.1.1 (Figura 4.5), es posible que la ruta 2 estuviera favorecida con el aumento del tiempo de reacción y pudiera ocurrir después de 6 h de reacción, observándose una ligera disminución de acetol y 1,2-PDO, pero un aumento de etilenglicol y etanol.

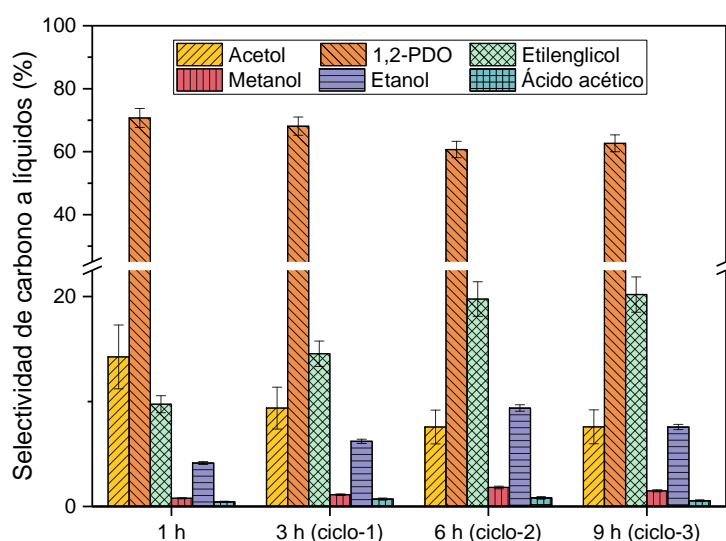


Figura 4.11. Estudio de estabilidad del catalizador Ni/Al₃Fe₁: selectividad de carbono a líquidos.

Además, los productos líquidos obtenidos fueron analizados mediante la técnica ICP-OES para determinar la posible lixiviación de los metales que componen el catalizador después de la reacción de APH de glicerol. La Figura 4.12 muestra el porcentaje de la cantidad acumulada de metal lixiviado en los experimentos realizados a los diferentes tiempos (1 h, 3 h, 6 h y 9 h), así como cuando se alimenta sólo H₂O (durante la estabilización del sistema). El porcentaje de metal lixiviado se calculó como una relación entre la cantidad de metal analizado en el líquido con respecto a la cantidad inicial de cada metal en el catalizador. Se detectaron trazas de Ni, Al y Fe en los productos líquidos recogidos.

Se observa que cuando se alimenta únicamente H₂O, lixiviana solamente el Al, aunque en cantidades pequeñas. Esta lixiviación estaría relacionada con la formación de boehmita (ver resultados de XRD) que ocurre por la reacción de γ -Al₂O₃ y H₂O. Durante el APH de glicerol y conforme transcurre la reacción, se aprecia que el Fe es el metal lixiviado en mayor cantidad seguido del Ni. La lixiviación de los metales podría deberse al CO₂ disuelto y/o a compuestos oxigenados solubles generados en la reacción APH de glicerol,

como el ácido acético, que provoca un medio ácido [19, 27, 28]. Los productos líquidos recogidos tenían un pH ~ 4 como lo reportado por Morales-Marín y cols. [28]. En los estudios realizados por Arandia y cols. [27] analizaron una importante lixiviación de metales cuando la alimentación incluía ácido acético.

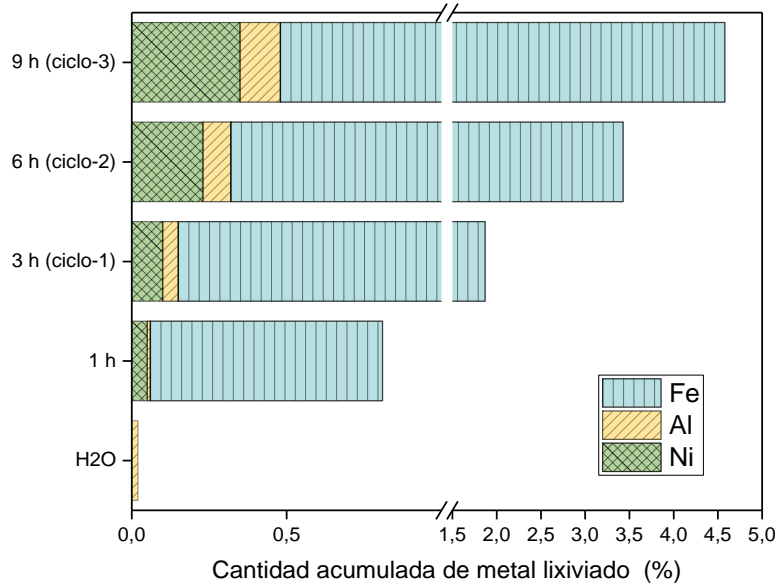


Figura 4.12. Estudio de estabilidad del catalizador Ni/Al₃Fe₁: metal lixiviado.

Se sabe que los catalizadores basados en Ni y soportados sobre Al₂O₃ suelen ser inestables y sufren cambios en su estructura, obteniendo una desactivación por lixiviación de metales y sinterización de partículas metálicas, entre otras variables, como lo reportaron Morales-Marín y cols. [28] y El Doukkali y cols. [29]. En general, un catalizador podría desactivarse por la formación de coque, la adsorción de especies orgánicas, la sinterización de partículas metálicas y la lixiviación de metales, entre otras [10, 18, 30]. Cai y cols. [10] demostraron que el catalizador Cu/Ni sufrió más desactivación por sinterización de partículas metálicas y lixiviación de las mismas cuando la hidrogenólisis de glicerol se llevó a cabo durante 28 h utilizando agua como disolvente que con 2-propanol. Sin embargo, en este trabajo en las condiciones de operación utilizadas, no se observó ningún efecto de desactivación sobre el catalizador con la cantidad de metal lixiviado. Podría ser que la presencia de Fe en los catalizadores ayudase a mejorar la actividad del catalizador, consiguiendo un retardo de la desactivación del catalizador basado en Ni [31], debido a los resultados catalíticos obtenidos. Se obtuvo un 4 % de metal lixiviado de Fe después de 9 h de reacción, que podría indicar que todavía existe una cantidad de Fe suficiente en el catalizador.

4.1.2.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al₃Fe₁

La estructura cristalina del catalizador Ni/Al₃Fe₁ calcinado, reducido y usado a los diferentes tiempos de reacción se muestra en la Figura 4.13. Como se expuso en el estudio anterior, el catalizador calcinado presenta Fe₂O₃, NiAl₂O₄, Fe₃O₄, γ -Al₂O₃ y FeAl₂O₄ en su estructura. Además, no existen muchas diferencias entre los difractogramas de XRD

de la muestra reducida y las usadas, excepto la presencia de una fase adicional correspondiente a la de la boehmita en las muestras utilizadas.

Después de la activación del catalizador con H_2 , desapareció la fase Fe_2O_3 , y en cambio, aparecieron las fases de $FeNi_3$ y $AlNi_3$ con picos característicos similares. Todas las muestras usadas presentaron aproximadamente el mismo tamaño de cristalita de $FeNi_3$ (Tabla 4.7) obtenido tanto con la técnica XRD (~ 5 nm) como con la de STEM (~ 8 nm). Se midieron alrededor de cien partículas por muestra para la obtención de los resultados de diámetro de partícula metálica con la técnica STEM. Dichos valores fueron semejantes a los que se obtuvieron con el mismo catalizador en el apartado 4.1.1. Esto implica que el catalizador Ni/Al_3Fe_1 es estable durante 9 h de APH de glicerol.

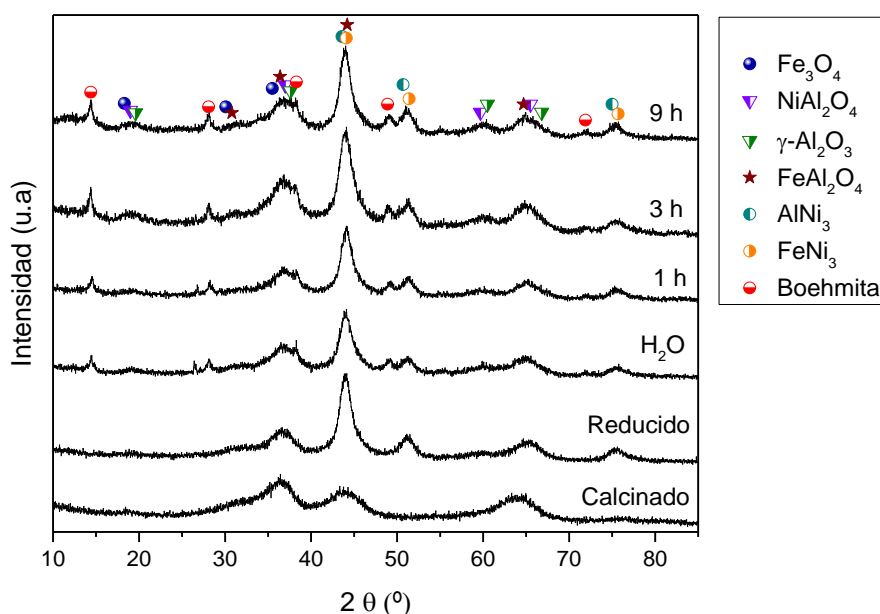


Figura 4.13. Difractogramas XRD del catalizador Ni/Al_3Fe_1 .

Además, se observó la fase de la boehmita antes de la reacción de APH, en la muestra con H_2O . Esto significa que el agua utilizada para estabilizar el sistema (a la temperatura y presión de reacción) es el factor principal para su formación, que se da a partir de la reacción entre el agua y $\gamma-Al_2O_3$. Su tamaño de cristalita estaba comprendido entre 11 y 17 nm (Tabla 4.7).

A pesar de la lixiviación de los metales, el catalizador mostró un alto rendimiento catalítico después de 9 h de reacción y podría deberse a un exceso de Fe en el catalizador como se citó anteriormente. Un análisis detallado de la Figura 4.13 no muestra diferencias significativas en los difractogramas del catalizador usado durante 1, 3 y 9 h. Debido a que las muestras presentan baja cristalinidad, no es posible proponer cuál es la fase cristalina del Fe que se lixivía. También, puede que el Fe lixiviado podría estar presente en una fase amorfa no detectada con la técnica XRD. Por ende, los resultados obtenidos podrían indicar que el Fe lixiviado no muestra efecto catalítico en la reacción.

Asimismo, la morfología del catalizador cambió tras su uso debido a la presencia de boehmita, pero no hubo prácticamente diferencias entre las muestras usadas desde sólo el tratamiento con H₂O hasta 9 h de reacción. Esto indica que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ presentó una considerable estabilidad morfológica.

La Figura 4.14 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras calcinada, reducida y usadas. Como era de esperar, estas isotermas corresponden a las de tipo IV con histéresis de tipo H2, características de materiales mesoporosos con poros interconectados de diferente forma y tamaño [3, 4].

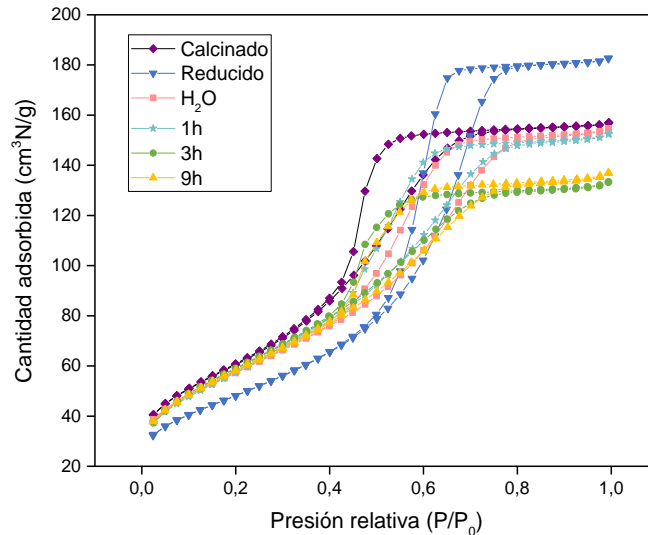


Figura 4.14. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ni/Al₃Fe₁.

La Tabla 4.7 recoge las propiedades texturales de las muestras calcinada, reducida y usadas. Se observa que después de la activación de los catalizadores, el diámetro de poro aumenta aproximadamente un 59 % y la superficie específica disminuye hasta un 24 %, causado por la migración del Ni metálico desde la red de NiAl₂O₄ a la superficie. Seguidamente, la superficie específica se incrementa tras el uso del catalizador. Independientemente del tiempo de reacción, se obtiene un valor alrededor de 210 m²/g de superficie específica en todos los casos. Este comportamiento podría estar relacionado con la formación de la boehmita (AlO(OH)) en la superficie del catalizador. Se sabe que, la γ -Al₂O₃ podría hidratarse a una fase de boehmita o gibbsita en condiciones hidrotérmicas, porque los hidróxidos son termodinámicamente más estables que la γ -Al₂O₃ [19]. El incremento de la superficie podría beneficiar la estabilidad del catalizador [32]. Por el contrario, el diámetro y el volumen de los poros disminuyen con el tiempo de reacción hasta 3 h, y en ese momento permanecen prácticamente constantes.

Tabla 4.7. Propiedades texturales del catalizador Ni/Al₃Fe₁ fresco y usado. Tamaño de cristalita de FeNi₃ y boehmita de los catalizadores usados.

| Catalizador | S _{BET} ^a (m ² /g) | v _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) | XRD ^c (nm) | | STEM ^d (nm) |
|------------------|---|--|----------------------------------|-----------------------|---------|------------------------|
| | | | | FeNi ₃ | AlO(OH) | |
| Calcinado | 222 | 0,211 | 3,93 | - | - | - |
| Reducido | 168 | 0,262 | 6,25 | 5 | - | 8,2 |
| H ₂ O | 207 | 0,192 | 5,40 | 5 | 14 | 8,4 |
| 1 h | 210 | 0,189 | 4,75 | 6 | 11 | 8,5 |
| 3 h | 215 | 0,151 | 3,94 | 5 | 15 | 8,4 |
| 9 h | 210 | 0,153 | 4,18 | 6 | 17 | 8,2 |

^a: Método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET).

^b: Método *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) en la rama de adsorción.

^c: Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^d: Tamaño medio de partícula metálica rica en fase de Ni.

También, se llevó a cabo un análisis elemental (CHN) a las muestras de 1 h y de 9 h para determinar la formación de coque. Se observó que el porcentaje de H y C no varió entre las muestras, obteniendo aproximadamente 1,7 % en peso de H y 2,6 % en peso de C. Además, se apreció que la relación mg C/g_{cat.}-g_{glicerol reaccionado} disminuyó con el aumento del tiempo de reacción de 10,79 a 1,13 mg C/g_{cat.}-g_{glicerol reaccionado}. Esto podría significar que la formación de coque no aumentó después de un tiempo de contacto prolongado.

A partir de este estudio se concluye, que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ sigue activo después de usarlo durante 9 h de reacción, y que tanto la lixiviación de los metales como la presencia de la fase de boehmita no afectaron su actividad en las condiciones de operación utilizadas. Además, se ha comprobado que la fase de boehmita aparece desde la introducción de H₂O para la estabilización del sistema. La ruta 1 para la producción de 1,2-PDO está más favorecida en las primeras horas (< 6 h), en cambio, pasadas las 6 h se incrementa la producción de etilenglicol mediante la ruta 2.

4.1.3 Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁

Con la intención de optimizar las características fisicoquímicas del catalizador Ni/Al₃Fe₁ para su mejor comportamiento catalítico durante el APH de glicerol, y sabiendo que la temperatura de calcinación del catalizador es una variable importante a tener en cuenta, en este apartado se exponen los principales resultados del artículo III que corresponden al estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁.

4.1.3.1 Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al₃Fe₁ fresco

Se preparó de nuevo el catalizador Ni/Al₃Fe₁ con el fin de estudiar la reproducibilidad del método de síntesis y, a su vez, el precursor se calcinó a tres temperaturas diferentes, 500, 625 y 750 °C (catalizadores Ni/Al₃Fe₁-500, Ni/Al₃Fe₁-625 y Ni/Al₃Fe₁-750, respectivamente) y, por ende, analizar el efecto de la temperatura de calcinación. Casi no se encontraron diferencias entre los resultados teóricos y experimentales de los metales que constituyen el catalizador Ni/Al₃Fe₁, como sucedió anteriormente con la preparación del mismo catalizador (apartado 4.1.1). La composición química experimental del Ni, Al y Fe determinada por ICP-OES fue 26,8 % molar (nominal: 28,0 % molar), 55,5 % molar (nominal: 54,0 % molar) y 17,7 % molar (nominal: 18,0 % molar), respectivamente. Por lo que, se podría deducir que el método de coprecipitación es una técnica con gran reproducibilidad, como se citó en el capítulo de metodología experimental.

La Figura 4.15 ilustra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ del precursor de Ni/Al₃Fe₁ calcinado a diferentes temperaturas. Como se ha comentado en apartados anteriores, los catalizadores calcinados (Ni/Al₃Fe₁-500, Ni/Al₃Fe₁-625 y Ni/Al₃Fe₁-750) presentan una isoterma de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H2, correspondiente a materiales mesoporosos con poros interconectados de diferente tamaño y forma [3, 4].

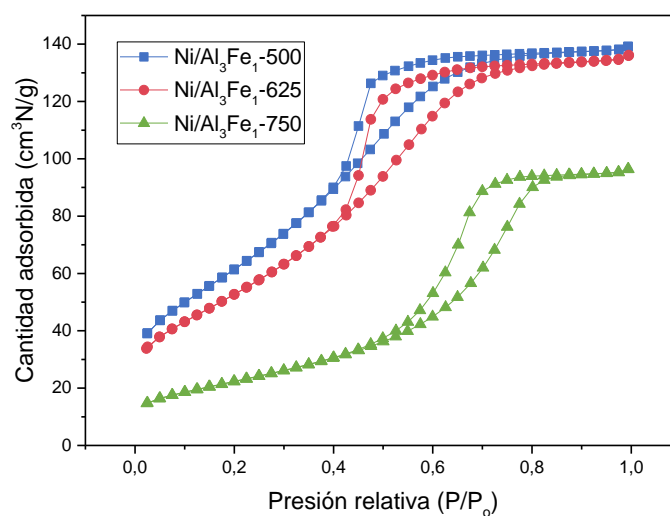


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ calcinados.

Las propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ calcinados se recogen en la Tabla 4.8. Se observa que el aumento de la temperatura de calcinación disminuye la superficie específica de 233 a 82 m²/g tras calcinar el catalizador de 500 a 750 °C. La disminución de la superficie es mucho más acusada de 625 a 750 °C. Por el contrario, se ve un aumento en el diámetro de poro de 3,3 a 7,4 nm, mientras que con el volumen de poro se aprecia un máximo con la muestra calcinada a 625 °C de 0,17 cm³/g.

Tabla 4.8. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ calcinados.

| Catalizador | S _{BET} ^a (m ² /g) | v _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) |
|---|---|--|----------------------------------|
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 233 | 0,158 | 3,31 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 199 | 0,174 | 3,93 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 | 82 | 0,145 | 7,41 |

^a: Método *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*.

^b: Método *Barret-Joyner-Halenda (BJH)* en la rama de adsorción.

La estructura cristalina de las muestras calcinadas se representa en la Figura 4.16. En todos los catalizadores se observan picos de las espinelas FeAl₂O₄ y NiAl₂O₄. También, se identifican las fases de Fe₂O₃, Fe₃O₄ y γ-Al₂O₃. No se detectan las fases de FeO y NiO, lo que significa que el Ni y el Fe estarían muy bien dispersos sobre la superficie del Al₂O₃, provocando que tuvieran una estructura de espinela perfecta [8].

Además, se puede analizar que el aumento de la temperatura de calcinación, especialmente de 625 a 750 °C, conduce a que el catalizador tenga una estructura más cristalina. Li y cols. [33] observaron una tendencia similar en el caso del catalizador ZnPd/ZnO-3Al, ya que aumentaron las intensidades de los picos de las espinelas con la temperatura de calcinación. Bian y cols. [34] informaron que la temperatura de calcinación favorece el crecimiento del tamaño de los cristales.

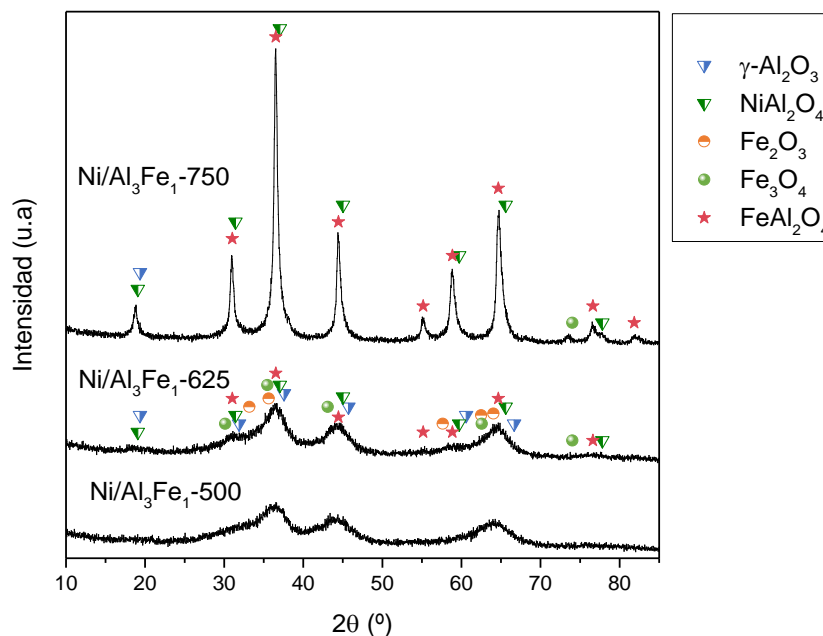


Figura 4.16. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ calcinados.

Después de la realización de un ajuste *Gaussiano* a los perfiles de TPR-H₂ de las muestras, se obtuvieron los resultados recogidos en la Tabla 4.9 que presenta la reducibilidad de las muestras. Todos los catalizadores mostraron cuatro picos

correspondientes a la temperatura de reducción de las fases presentes en sus estructuras (artículo III). La asignación de las fases se realizó considerando los resultados de XRD. Se observa que el incremento de la temperatura de calcinación favorece la disminución de la proporción de las fases α -NiO y β -NiO, mientras que el contenido relativo de la fase γ -NiO aumenta. Esto indica que las fases α -NiO y β -NiO podrían convertirse en la espinela NiAl_2O_4 , según lo reportado por Bian y cols. [34]. Estos autores concluyeron en el estudio que el aumento de la temperatura de calcinación favoreció la formación de la espinela, y fue ventajoso para el reformado seco de metano en términos de estabilidad y actividad.

Las muestras presentan un consumo total de H_2 alrededor de 9,3 mmol/g, con un desplazamiento de la temperatura de reducción de cada fase a valores más altos con el incremento de la temperatura de calcinación. Por ejemplo, los picos de temperatura de reducción de las especies γ -NiO/ FeAl_2O_4 aumentan de 568 a 802 °C.

Tabla 4.9. Resultados de TPR- H_2 de los catalizadores Ni/ Al_3Fe_1 calcinados.

| Catalizador | Consumo total de H_2 (mmol/g) | Temperatura de reducción (°C)/Contenido relativo (%) [*] | | | | |
|-----------------------------------|--|---|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| | | α -NiO | Fe_2O_3 | β -NiO | Fe_3O_4 | γ -NiO/ FeAl_2O_4 |
| Ni/ Al_3Fe_1 -500 | 9,25 | 307/5,5 | 401/7,3 | 497/41,4 ^a | | 568/45,8 |
| Ni/ Al_3Fe_1 -625 | 9,21 | 275/4,1 | 472/25,0 | 498/27,3 ^a | | 652/43,6 |
| Ni/ Al_3Fe_1 -750 | 9,45 | 392/3,8 | - | 579/16,8 | 658/5,4 | 802/74,0 |

^{*}: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

^a: Corresponde a la reducción total de β -NiO and Fe_3O_4 .

La acidez de las muestras reducidas se determinó a partir de la técnica TPD- NH_3 . Previo al análisis de NH_3 -TPD, las muestras se redujeron en función de los resultados TPR- H_2 obtenidos. Por lo que, las muestras Ni/ Al_3Fe_1 -500 y Ni/ Al_3Fe_1 -625 fueron reducidas a 500 °C. Y las muestras Ni/ Al_3Fe_1 -750 fueron reducidas a dos temperaturas, a 650 y 725 °C, Ni/ Al_3Fe_1 -750 (1) y Ni/ Al_3Fe_1 -750 (2), respectivamente.

De manera general, todas las muestras presentaron tres regiones diferentes de centros ácidos con máximos en los rangos 177 – 194 °C, 261 – 289 °C y 411 – 536 °C que corresponden a los centros de ácidos débiles (T1), débiles-moderados (T2) y fuertes (T3), respectivamente (Tabla 4.10).

La cantidad relativa de los centros ácidos débiles-moderados (F2) y fuertes (F3) aumenta cuando se incrementa la temperatura de calcinación de 500 a 625 °C. Luego, al elevar la temperatura a 750 °C, aumenta el porcentaje de los centros ácidos débiles-moderados, pero disminuye los centros de ácidos fuertes. De manera particular, al

incrementar la temperatura de reducción de la muestra Ni/Al₃Fe₁-750 de 650 (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)) a 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) aumenta ligeramente las cantidades relativas F2 y F3, pero disminuye la temperatura de estos centros ácidos (T2 y T3), especialmente la correspondiente a los ácidos fuertes (T3) como se muestra en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Resultados TPD-NH₃ de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ reducidos.

| Catalizador | Temperatura (°C)/Cantidad relativa (%) [*] | | | Acidez total (μmol NH ₃ /g _{cat}) |
|--|---|----------|----------|---|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 194/21,4 | 289/36,9 | 536/41,8 | 777,34 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 189/10,3 | 275/39,5 | 516/50,2 | 881,54 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 180/13,9 | 266/42,0 | 498/44,1 | 433,24 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | 177/10,6 | 261/43,7 | 411/45,7 | 337,43 |

*: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

También, la cantidad total de acidez aumenta ligeramente de 777,34 a 881,54 μmol NH₃/g_{cat} al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 625 °C, pero disminuye al incrementar la temperatura de calcinación a 750 °C. Además, el aumento de la temperatura de reducción de 650 a 725 °C para el catalizador calcinado a 750 °C, reduce la cantidad total de acidez de 433,24 a 337,43 μmol NH₃/g_{cat}, respectivamente.

4.1.3.2 Actividad catalítica

La Figura 4.17 muestra los resultados de conversión de glicerol y rendimientos de carbono a líquidos y a gases obtenidos durante el APH de glicerol usando los catalizadores de Ni/Al₃Fe₁ calcinados a diferentes temperaturas. Se observa que se obtiene un mayor rendimiento de carbono a líquidos que a gases para todos los catalizadores, como era de esperar, debido a las condiciones de operación utilizadas. Hay pequeñas diferencias entre los catalizadores calcinados a 500 y 625 °C, pero las muestras calcinadas a 750 °C muestran los peores resultados catalíticos.

Previo a cada ensayo catalítico, los catalizadores Ni/Al₃Fe₁-500 y Ni/Al₃Fe₁-625 calcinados a 500 y 625 °C, respectivamente, se redujeron a 500 °C con H₂ (caudal de 100 cm³N/min) durante 1 h, sin embargo, la muestra Ni/Al₃Fe₁-750, calcinada a 750 °C, se activó a 650 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)), de acuerdo con los resultados TPR-H₂. Debido al bajo rendimiento del catalizador calcinado a 750 °C (Ni/Al₃Fe₁-750) y reducido a 650 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)), dicha muestra se activó también a 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) con la finalidad de obtener una mejoría en su comportamiento catalítico. Sin embargo, no se obtuvo ninguna mejora como se puede apreciar en la Figura 4.17.

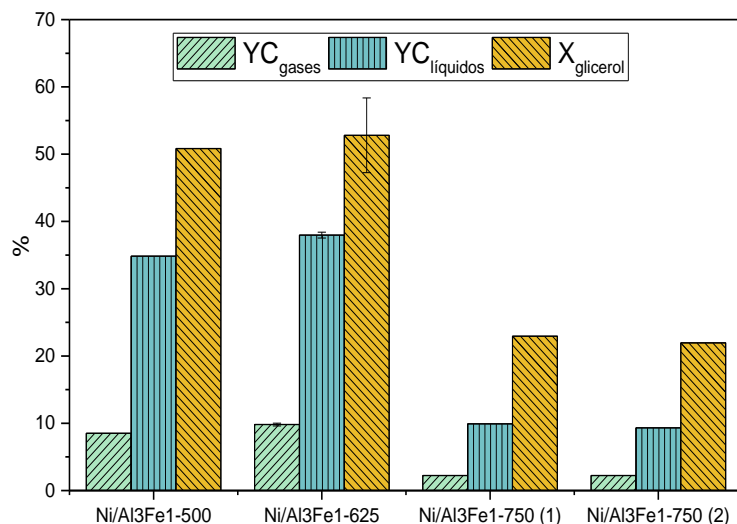


Figura 4.17. Estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos (YC_{liquidos}).

Como en los casos anteriores (apartados 4.1.1 y 4.1.2), el gas de salida estaba compuesto principalmente por H₂ y CO₂ y pequeñas trazas de CH₄, C₂H₆ y C₃H₈, obteniendo una cantidad despreciable de CO. Puesto que los líquidos son los productos mayoritarios, este apartado se centra en la producción de líquidos, por lo que no se detalla aspectos relacionados con la producción de los gases. En el artículo III se desarrolla en profundidad el comportamiento catalítico de las muestras para la producción de los gases, así como la influencia del efecto de la temperatura calcinación.

La Figura 4.18 representa la selectividad de carbono a líquidos utilizando los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ calcinados a diferentes temperaturas. Los principales líquidos son 1,2-PDO, acetol y etilenglicol, siendo el 1,2-PDO el producto mayoritario (en cuanto a la selectividad de carbono a gases + líquidos) para todos los catalizadores probados en reacción (artículo III). Dicho comportamiento también lo analizaron otros autores durante APH o APR de glicerol [12, 14].

Como se observa en la Figura 4.18 la selectividad de carbono a 1,2-PDO, acetol y etilenglicol prácticamente no cambia al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 625 °C. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación a 750 °C, las selectividades de carbono a acetol y etilenglicol aumentan, pero la de a 1,2-PDO disminuye. Asimismo, incrementar la temperatura de reducción, en el caso del catalizador calcinado a 750 °C, de 650 (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)) a 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) mejora la producción de etilenglicol, mientras que la de acetol disminuye y la de 1,2-PDO no se ve afectada.

En general, los resultados experimentales indican que, utilizando estos catalizadores y en las condiciones de operación estudiadas, se favorece principalmente la ruta 1 a temperaturas de calcinación por debajo de 625 °C debido a la alta selectividad de carbono a 1,2-PDO y acetol.

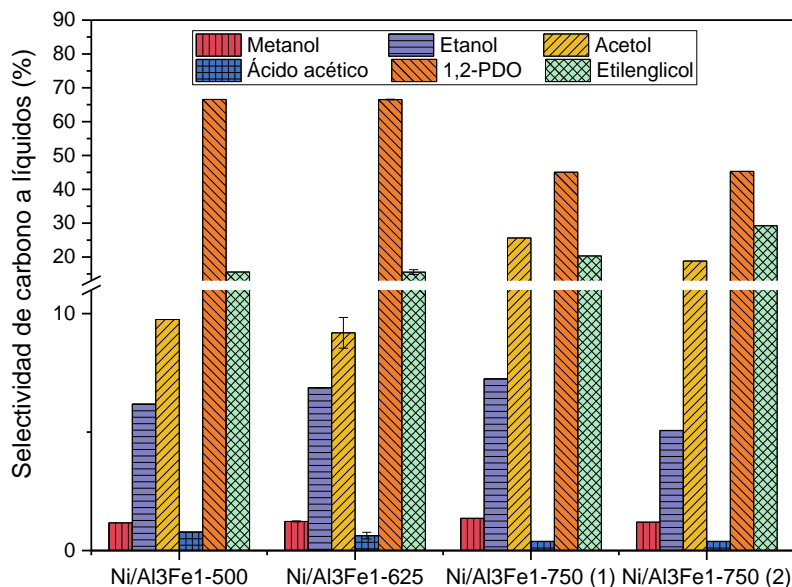


Figura 4.18. Estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁: selectividad de carbono a líquidos.

Con el fin de estudiar cómo afecta la temperatura de calcinación en la posible lixiviación de metales del catalizador Ni/Al₃Fe₁, se analizaron también los productos líquidos mediante la técnica de ICP-OES. Las cantidades de Ni, Al y Fe detectadas en los productos líquidos se representan en la Figura 4.19. Se observa que al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 750 °C se favorece la disminución de metal lixiviado, así como el aumento del pH de la disolución de los productos líquidos de 4,0 a 5,6, obteniendo una excelente estabilidad del catalizador cuando se calcina a 750 °C. Esto indica que a mayor acidez de los productos líquidos ocurre mayor lixiviación de los metales.

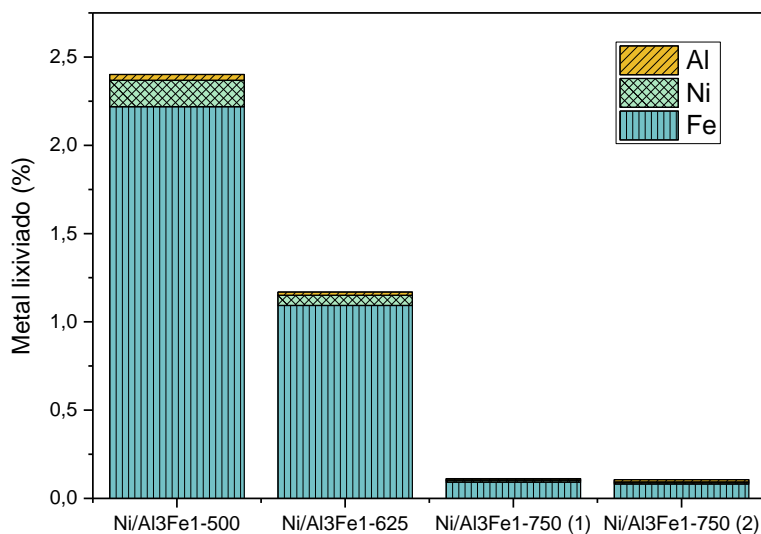


Figura 4.19. Estudio del efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Ni/Al₃Fe₁: metal lixiviado.

Además, estos resultados están en concordancia con la producción de ácido acético que disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación de 4,1 a 0,6 mmol ácido acético/mol glicerol alimentado (artículo III), y éste promueve un medio ácido.

Wu y cols. [35] concluyeron que trabajar en condiciones ácidas aumenta la solubilidad de los metales activos en agua, de acuerdo con los resultados de metales lixiviados.

La cantidad de metales lixiviados no afectó a la actividad de los catalizadores en las condiciones de operación como se concluyó en el apartado anterior. Sin embargo, aumentando considerablemente el tiempo de reacción podría influir en la actividad del catalizador. Por lo que, es recomendable el desarrollo de un catalizador con baja lixiviación de metales. Por este aspecto, se selecciona el catalizador Ni/Al₃Fe₁-625 como el catalizador óptimo para el desarrollo del APH de glicerol debido a su alta actividad catalítica hacia los productos de deshidratación/hidrogenación (acetol/1,2-PDO) y su menor grado de lixiviación de metales que el catalizador Ni/Al₃Fe₁-500.

4.1.3.3 Propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al₃Fe₁ usado

La Figura 4.20 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras Ni/Al₃Fe₁ usadas, correspondientes a las de tipo IV con histéresis de tipo H2. El ciclo de histéresis se mueve a una presión relativa (P/P₀) más alta con el aumento de la temperatura de calcinación, lo que sugiere que los poros de la estructura se transformarían gradualmente en poros texturales debido a la sinterización [36].

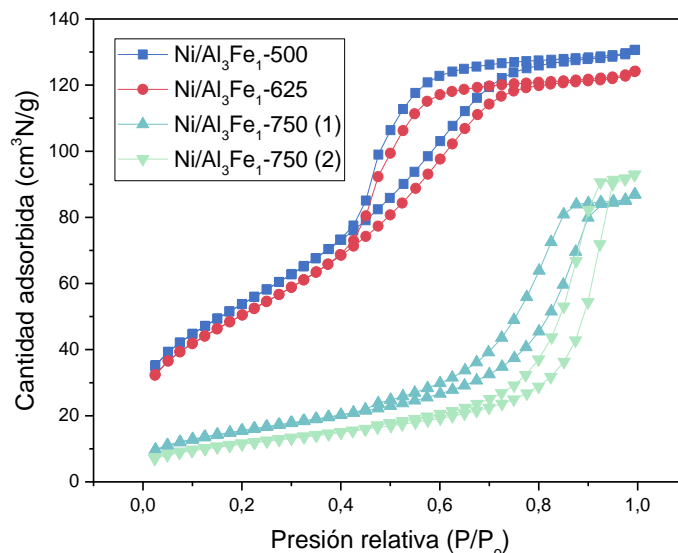


Figura 4.20. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ usados.

Las propiedades texturales de las muestras usadas se recogen en la Tabla 4.11. Se observa que mientras la superficie específica y el volumen de poro disminuyen tras el uso de los catalizadores, el diámetro de poro aumenta. Esta tendencia podría deberse a que las muestras sufrieron obstrucción de los poros, lo que habría reducido su volumen de poros [29]. Lo que significa, la coalescencia de los poros, es decir, la unión de poros pequeños para la formación de poros de mayor tamaño. Las muestras calcinadas a 500

(Ni/Al₃Fe₁-500) y 625 °C (Ni/Al₃Fe₁-625) mostraron una ligera disminución de la superficie específica y fueron los catalizadores que presentaron una alta actividad catalítica. Sin embargo, las dos muestras calcinadas a 750 °C reflejaron la mayor disminución de la superficie específica y, a su vez, una baja actividad catalítica.

Tabla 4.11. Propiedades texturales y tamaño cristalita de metal y de boehmita de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ usados.

| Catalizador | S _{BET} ^a (m ² /g) | v _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) | XRD ^c (nm) | | STEM ^d (nm) |
|---|--|--|----------------------------------|-----------------------|---------|------------------------|
| | | | | FeNi ₃ | AlO(OH) | |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 197 | 0,150 | 3,71 | 8 | 13 | 11 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 185 | 0,145 | 4,44 | 7 | 19 | 10 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 56 | 0,126 | 13,10 | 11 | 15 | 20 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | 42 | 0,136 | 18,70 | 20 | | 41 |

^a: Método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET).

^b: Método *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) en la rama de adsorción.

^c: Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^d: Tamaño medio de partícula metálica rica en fase de Ni.

La estructura cristalina de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ usados se representa en la Figura 4.21. Se concluyó en el apartado 4.1.1 que la diferencia existente entre los difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Fe reducidos y usados fue sólo la formación adicional de la fase de boehmita en estos últimos (Ni/Al-Fe usados). Por este motivo, no se ha analizado por XRD las muestras Ni/Al₃Fe₁ reducidas.

Como se ha comentado en apartados anteriores, las fases presentes en las muestras usadas son: FeNi₃, AlNi₃, boehmita, FeAl₂O₄, NiAl₂O₄ y γ -Al₂O₃. Las fases de las espinelas FeAl₂O₄ y NiAl₂O₄ se activan a alta temperatura para lograr una completa reducción [8, 24]. Sin embargo, Fe₂O₃ y Fe₃O₄ no están presentes en las muestras usadas debido a su completa reducción tras el tratamiento con H₂. Por eso, el aumento de la temperatura de reducción de 650 a 725 °C, usando el catalizador calcinado a 750 °C, favorece la reducción de las espinelas, disminuyendo las intensidades de los picos característicos de FeAl₂O₄ y NiAl₂O₄ como se observa en la Figura 4.21. En cambio, los picos FeNi₃ y AlNi₃ aumentan.

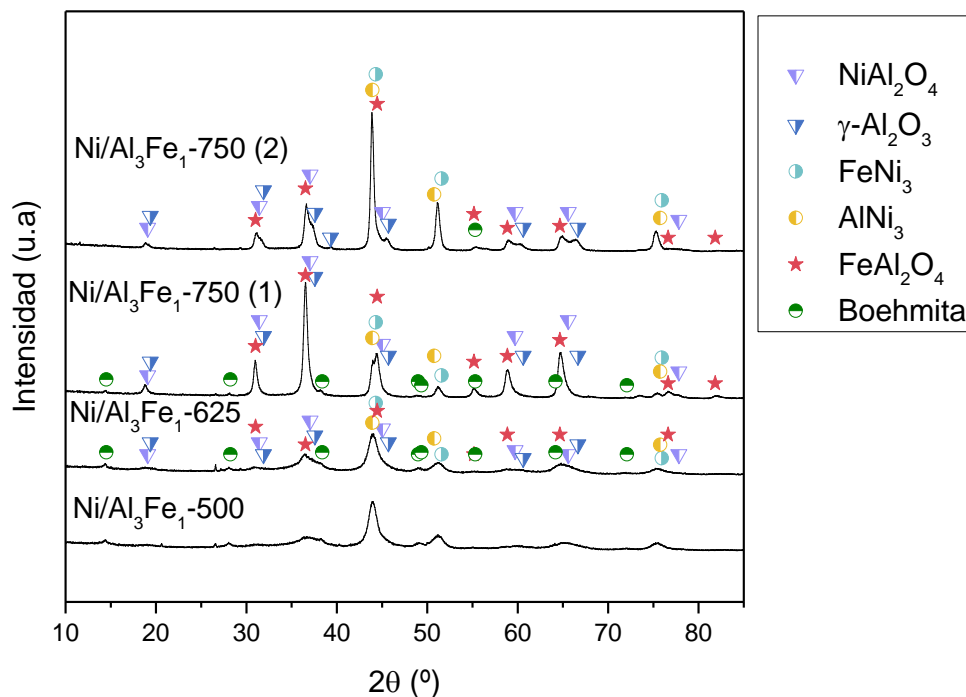


Figura 4.21. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ usados.

El tamaño estimado de cristalita de FeNi₃ de las diferentes muestras se indica en la Tabla 4.11. El tamaño de cristalita de FeNi₃ disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura de calcinación de 500 a 625 °C, mejorando la dispersión de 12 a 14 % aproximadamente. Sin embargo, un aumento adicional de dicha temperatura a 750 °C provoca una caída de la dispersión alrededor de 9 % debido a la sinterización del metal activo durante el proceso de activación [37]. Por ende, al aumentar la temperatura de reducción de 650 a 725 °C se obtiene un descenso de dispersión de 9 a 5 % aproximadamente. La dispersión se calculó usando la ecuación $D = 97,1/d$ (nm) [38]. También, se calculó el tamaño aproximado de cristalita de boehmita, obteniendo un valor comprendido entre 13 y 19 nm (Tabla 4.11). Para el caso de la fase boehmita, se observa en la Figura 4.21 que tanto el aumento de la temperatura de calcinación como la de reducción favorecen la disminución de la fase AlO(OH). La presencia de partículas metálicas retarda la transformación de γ -Al₂O₃ en AlO(OH) en condiciones hidrotérmicas [21]. Los tamaños de cristalitas de FeNi₃ y AlO(OH) se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer [22] a los picos de difracción característicos de FeNi₃ a $2\theta = 44,3^\circ$, $51,6^\circ$, y $75,9^\circ$ y al pico principal de AlO(OH) a $2\theta = 14,5^\circ$.

Barzegari y cols. [37] encontraron que la superficie activa y la dispersión de Ni disminuyeron gradualmente al aumentar la temperatura de calcinación de 600 a 700 °C. Además, el catalizador calcinado a 600 °C mostró la mayor actividad catalítica. Esta tendencia está de acuerdo con los resultados obtenidos.

Según lo estudiado por El Doukkali y cols. [29], los tratamientos de calcinación a altas temperaturas fortalecen los enlaces Al-O del γ -Al₂O₃, consiguiendo una minimización de su interacción con el H₂O en el medio de reacción, manteniendo la

estabilidad de la estructura mesoporosa y obteniendo una mayor estabilidad hidrotérmica del catalizador tras su uso con el control de las aglomeraciones de las partículas de Ni.

También, se utilizó la técnica STEM para determinar el tamaño de cristalita de las muestras (artículo III), obteniendo la misma tendencia que con la técnica XRD (Tabla 4.11).

La Figura 4.22 representa las curvas TGA de las muestras Ni/Al₃Fe₁ usadas. Se aplicó la técnica de TGA en atmósfera de N₂ para cuantificar la formación de boehmita, que se ha observado previamente con la técnica XRD. Se distinguen dos etapas: etapa I) fisisorción de agua y etapa II) quimisorción de agua y transformación de boehmita.

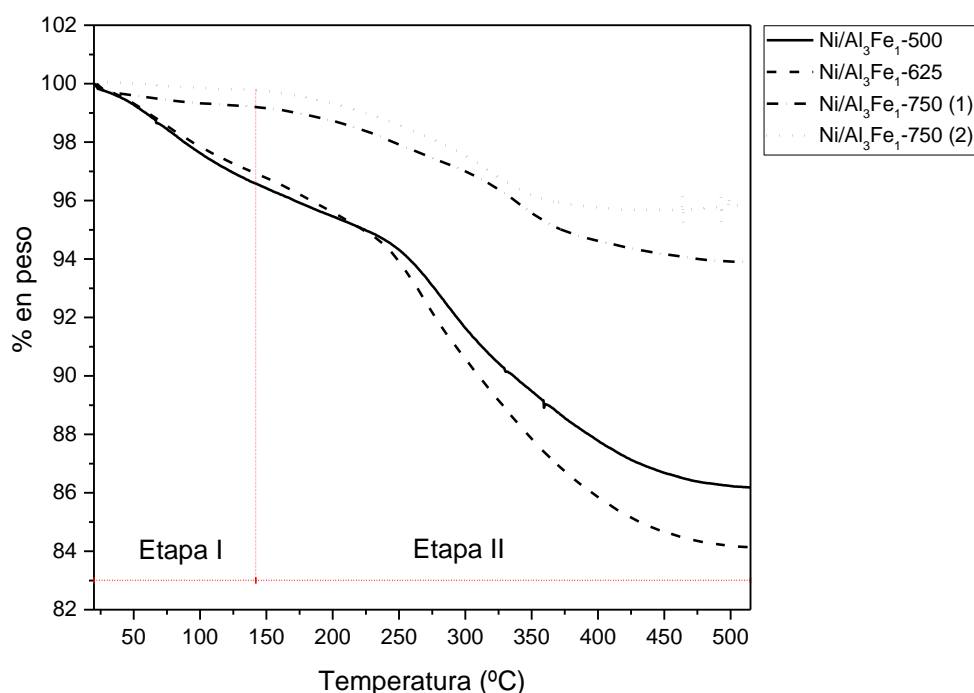


Figura 4.22. Curvas TGA de los catalizadores Ni/Al₃Fe₁ usados.

Las muestras calcinadas a 500 y 625 °C presentaron valores mayores de pérdida de peso que las muestras calcinadas a 750 °C, estos resultados están relacionados con el desprendimiento de agua adsorbida y la transformación de AlO(OH) en Al₂O₃. La formación de la boehmita se estimó considerando la etapa II en el rango de temperatura comprendido entre 140 y 515 °C. Este rango corresponde a la etapa de transformación de la boehmita y del agua quimisorbida en las muestras. Se obtuvo un porcentaje de pérdida de masa correspondiente de la etapa II igual a 10,4 % para la muestra Ni/Al₃Fe₁-500, 12,8 % para la muestra Ni/Al₃Fe₁-625, 5,3 % para la muestra Ni/Al₃Fe₁-750 (1) y 3,9 % para la muestra Ni/Al₃Fe₁-750 (2).

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos, el catalizador Ni/Al₃Fe₁-625 mostró la mayor actividad catalítica y menor tamaño de cristalita (7 nm), lo que implica una mayor dispersión. El aumento de tanto la temperatura de calcinación como la de reducción conduce a que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ tenga una estructura más cristalina, pero consiguiendo una baja dispersión, por ejemplo, la muestra Ni/Al₃Fe₁-750 (2) con

diámetro de cristalita de FeNi_3 aproximado a 20 nm. Además, la presencia de boehmita en mayor proporción en los catalizadores calcinados a 500 y 625 °C no provocó un efecto negativo sobre la actividad catalítica. Asimismo, Wu y cols. [39] utilizaron durante hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO un catalizador basado en Cu y soportado sobre boehmita.

La Tabla 4.12 muestra los resultados obtenidos tras la realización de la técnica de análisis elemental (CHN) a las muestras usadas. Se observa que el aumento de la temperatura de calcinación favorece la formación de coque expresado en $\text{mg C/g}_{\text{cat}} \cdot \text{g}_{\text{glicerol reaccionado}}$ en el catalizador $\text{Ni/Al}_3\text{Fe}_1$ usado ($\sim 2,0$ a $4,3$ $\text{mg C/g}_{\text{cat}} \cdot \text{g}_{\text{glicerol reaccionado}}$). Sin embargo, al aumentar la temperatura de reducción disminuye ligeramente esta variable. Los resultados de contenido de H en las muestras siguen una tendencia similar a los resultados obtenidos con la TGA, lo que podría estar relacionado con la formación de $\text{AlO}(\text{OH})$.

Tabla 4.12. Análisis elemental (CHN) de los catalizadores $\text{Ni/Al}_3\text{Fe}_1$ usados.

| Catalizador | C (% en peso) | H (% en peso) | Ratio $\text{mg C}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{g}_{\text{glicerol reaccionado}})$ |
|---|------------------|------------------|---|
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 1,77 | 0,88 | 1,99 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 2,72 | 0,90 | 3,01 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 1,74 | 0,41 | 4,29 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | 1,52 | 0,31 | 3,92 |

Finalmente, se analizó la morfología de las muestras frescas y utilizadas. Se encontró que las muestras cambiaron tras su uso, debido a la presencia de boehmita como en los estudios anteriores (artículo III).

En conclusión, la alta actividad catalítica para el APH de glicerol sin adición externa de H_2 se vio favorecida por una alta acidez y una buena dispersión del metal en el catalizador $\text{Ni/Al}_3\text{Fe}_1$. En este caso, el catalizador calcinado a 625 °C fue seleccionado como el mejor debido a su alta acidez, dispersión de metales y menor lixiviación de metales que el catalizador calcinado a 500 °C. Además, el catalizador calcinado a 625 °C mostró la mejor actividad catalítica, obteniendo el 1,2-PDO como producto con mayor selectividad a carbono que viene favorecido por la ruta 1 (reacciones de deshidratación/hidrogenación). Asimismo, aumentar la temperatura de calcinación a 750 °C favoreció la selectividad de los productos de deshidrogenación/descarbonilación como el etilenglicol. Teniendo en cuenta la misma temperatura de calcinación de 750 °C, aumentar la temperatura de reducción de 650 a 725 °C promovió la selectividad del etilenglicol. Esto podría significar que la ruta 2 está favorecida a altas temperaturas de calcinación y reducción (por encima de 725 °C).

4.2 Proceso de reformado en fase acuosa (APR) de glicerol

Este apartado se centra en la producción de gases, principalmente H₂, mediante el proceso de reformado en fase acuosa (APR) de glicerol usando Ni/Al-Ca como catalizadores. Por ende, se estudia el efecto de la adición de Ca en el catalizador Ni/Al. Además, se analiza el efecto de la temperatura de calcinación en el proceso APR de glicerol y en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Cabe mencionar, que se han utilizado dos tipos de alimentaciones de glicerol diferentes durante el proceso: glicerol puro (*Sigma-Aldrich*, pureza: 99,5 %) y glicerol crudo refinado (procedente de la producción de biodiésel). Por tanto, también se estudia el efecto del tipo de alimentación.

Todos los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 238 °C y 37 bar absolutos durante 3 horas, utilizando una disolución acuosa del 5 % en peso de glicerol (puro o crudo refinado) y un caudal total de 1 mL/min. Estas condiciones se han seleccionado para maximizar la producción de gases teniendo en cuenta estudios previos [12, 40]. El lecho fijo estuvo compuesto por 2 g de catalizador y 5 g de arena con mismo diámetro de partícula ($160 < D_p < 315 \mu\text{m}$).

4.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca frescos

La Tabla 4.13 muestra la composición química de los catalizadores Ni/Al-Ca (Ni/Al y Ni/AlCa) calcinados a diferentes temperaturas. Se observa que no hay diferencias significativas entre los resultados experimentales y teóricos para todos los catalizadores sintetizados, excepto para el catalizador Ni/AlCa-500 (muestra con Ca y calcinada a 500 °C). Esta variación podría estar relacionada con la velocidad de agitación y/o velocidad de adición del agente precipitante hasta el pH final requerido, entre otras variables.

Tabla 4.13. Composición química de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados.

| Catalizador | Teórico (% molar) | | | | Experimental* (% molar) | | | |
|-------------|-------------------|----|----|-------|-------------------------|------|-----|-------|
| | Ni | Al | Ca | Ca/Al | Ni | Al | Ca | Ca/Al |
| Ni/Al-500 | 28 | 72 | - | - | 28,3 | 71,7 | - | - |
| Ni/Al-675 | 28 | 72 | - | - | 29,0 | 71,0 | - | - |
| Ni/AlCa-500 | 28 | 67 | 5 | 7,5 | 25,9 | 69,1 | 5,0 | 7,2 |
| Ni/AlCa-675 | 28 | 67 | 5 | 7,5 | 28,5 | 66,4 | 5,1 | 7,7 |

*: Determinado por ICP-OES.

Todos los catalizadores presentaron una isoterma de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H2, característica de materiales mesoporosos con poros interconectados de diferente tamaño y forma [3, 41]. Además, el ciclo de histéresis se movió a una presión relativa (P/P₀) más alta con el aumento de la temperatura de calcinación (Figura 4.23), lo que indica que los poros de la estructura se modificaron gradualmente a poros texturales debido a la sinterización, como lo citaron Yu y cols. [36].

La Tabla 4.14 recoge las propiedades texturales de los catalizadores calcinados. La adición de Ca disminuye la superficie específica de 256 a 232 m²/g para los catalizadores calcinados a 500 °C y de 203 a 188 m²/g para los calcinados a 675 °C. Esto podría deberse a la pequeña superficie específica que presenta el CaO, que promovería a dichas disminuciones [42]. Otros autores han encontrado una tendencia similar [42-44].

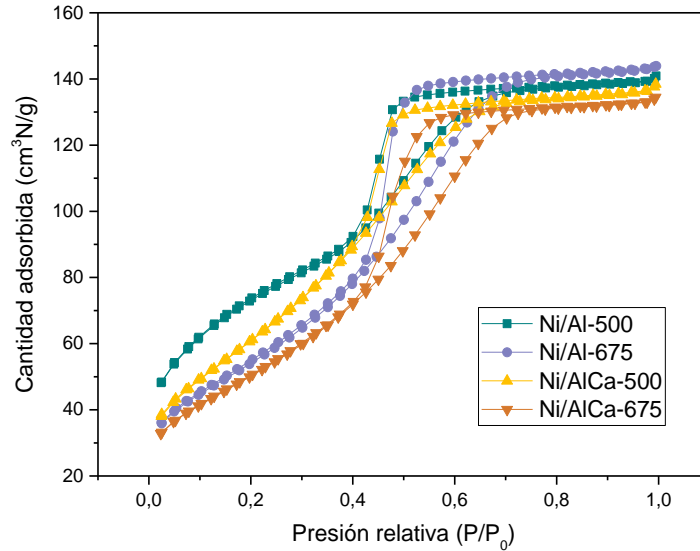


Figura 4.23. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados.

Además, se observa que el aumento de la temperatura de calcinación disminuye la superficie específica de 256 a 203 m²/g para el catalizador en ausencia de calcio (Ni/Al) y de 232 a 188 m²/g para el catalizador con calcio (Ni/AlCa), siendo la misma tendencia según lo analizado en el apartado 4.1.3 y por otros autores [36, 44].

Tabla 4.14. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados.

| Catalizador | S _{BET} ^a (m ² /g) | v _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) |
|-------------|---|--|----------------------------------|
| Ni/Al-500 | 256 | 0,145 | 3,7 |
| Ni/Al-675 | 203 | 0,193 | 3,9 |
| Ni/AlCa-500 | 232 | 0,147 | 3,3 |
| Ni/AlCa-675 | 188 | 0,180 | 4,4 |

^a: Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^b: Método Barret-Joyner-Halenda (BJH) en la rama de adsorción.

La estructura cristalina de los catalizadores se ilustra en la Figura 4.24. Los difractogramas XRD muestran una estructura amorfa, que se vuelve más cristalina con el aumento de la temperatura de calcinación, provocado por la aglomeración de partículas a temperaturas más altas [41]. Por lo que, fue un poco difícil la identificación de las fases.

Se propone que todas las muestras contienen las fases de γ - Al_2O_3 , NiAl_2O_4 y NiO . Además, para los catalizadores Ni/AlCa (Ni/AlCa-500 y Ni/AlCa-675), la presencia de una fase adicional correspondiente a CaO (JCPDS, 00-037-1497). La adición de Ca favorece la observación con claridad del pico característico de la fase NiO a 2θ aproximadamente a 43° , 63° y 75° , especialmente en el catalizador Ni/AlCa-675. No se encontraron los picos correspondientes a la interacción entre CaO y Al_2O_3 para formar aluminatos de calcio ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$, CaAl_2O_4 o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) debido a la débil interacción Ca-Al durante la preparación de los catalizadores con calcio [36].

El cálculo del tamaño de cristallita de NiO no fue posible en ningún caso debido al solapamiento entre el óxido de níquel y las otras fases.

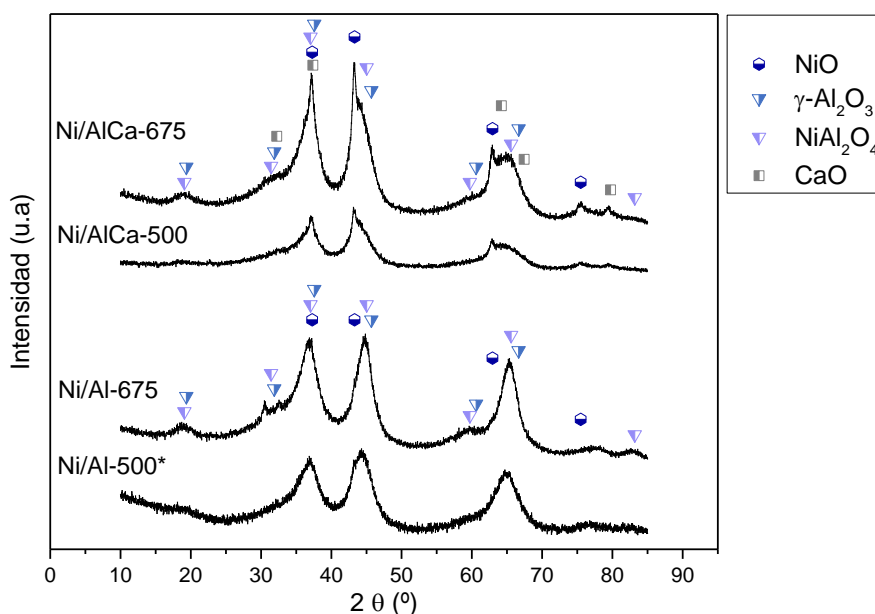


Figura 4.24. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados.

La reducibilidad de las muestras calcinadas se determinó mediante la técnica TPR- H_2 y los resultados obtenidos tras la deconvolución de los perfiles TPR- H_2 se muestran en la Tabla 4.15. Todos los catalizadores mostraron dos picos excepto la muestra Ni/Al-675, que presentó sólo un pico. Los primeros picos ($329 - 418^\circ\text{C}$) se atribuyen a la reducción de la fase α - NiO , con menor interacción con el soporte. Mientras que, los segundos picos ($613 - 733^\circ\text{C}$) se asignan a la reducción del γ - NiO con una fuerte interacción con el soporte (artículo IV).

Se aprecia que la adición de Ca favorece el aumento del contenido relativo de α - NiO , mientras que la proporción de γ - NiO disminuye, probablemente porque el Ni en la fase de espinela es remplazado por la fase de NiO , según lo reportado por Medrano y cols. [43]. Estos autores observaron que el aumento de la relación molar Ca/Al incrementaba el primer pico (α - NiO), pero disminuía el segundo pico (γ - NiO). Elías y cols. [45] también encontraron la misma tendencia y sugirieron que podría deberse a la competición entre el calcio y níquel para interactuar con el Al_2O_3 , provocando la formación de especies de níquel con una interacción débil con el soporte, como también fue estudiado por Dias

y cols. [46]. Los resultados obtenidos corroboran los difractogramas XRD, en los que se vio un incremento de la intensidad de la fase α -NiO en los catalizadores Ni/AlCa.

Tabla 4.15. Resultados de TPR-H₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados.

| Catalizador | Consumo total de H ₂ (mmol/g) | Temperatura de reducción (°C)/Contenido relativo (%) [*] | | Ni _{red} (%) |
|-------------|--|---|---------------|-----------------------|
| | | α -NiO | γ -NiO | |
| Ni/Al-500 | 4,42 | 343/2,1 | 633/97,9 | 90,21 |
| Ni/Al-675 | 4,31 | - | 708/100,0 | 86,01 |
| Ni/AlCa-500 | 4,78 | 329/8,8 | 613/91,2 | 100 |
| Ni/AlCa-675 | 4,40 | 418/8,0 | 733/92,0 | 89,41 |

*: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

También, se observó que los picos correspondientes a las temperaturas de reducción de la espinela se desplazan hacia valores más altos con el aumento de la temperatura de calcinación de 633 a 708 °C y de 613 a 733 °C para los catalizadores Ni/Al y Ni/AlCa, respectivamente (artículo IV). La misma tendencia se analizó anteriormente en el apartado 4.1.3.

El consumo total de H₂ para las muestras fue alrededor de 4,5 mmol H₂/g. Mientras que el porcentaje de níquel reducido (Ni_{red}) aumentó con la adición de Ca, obteniéndose el 100 % con el catalizador Ni/AlCa-500.

Los resultados de acidez de las muestras reducidas se recogen en la Tabla 4.16 y dichos resultados fueron obtenidos mediante la técnica TPD-NH₃. Cada muestra se redujo de acuerdo con los resultados obtenidos por la técnica TPR-H₂: a la temperatura de 600 °C para los catalizadores calcinados a 500 °C (Ni/Al-500 y Ni/AlCa- 500) y a la de 700 °C para los catalizadores calcinados a 675 °C (Ni/Al-675 y Ni/AlCa-675).

Los catalizadores Ni/Al presentaron tres regiones características de centros ácidos, mientras que los catalizadores Ni/AlCa mostraron cuatro zonas. Las regiones se clasificaron, según el pico máximo y lo reportado en bibliografía [10, 11], como centros ácidos débiles (170 – 184 °C), débiles-moderados (253 – 275 °C), fuertes (455 – 503 °C) y muy fuertes (703 – 711 °C).

Tabla 4.16. Resultados TPD-NH₃ de los catalizadores Ni/Al-Ca reducidos.

| Catalizador | Temperatura (°C)/Cantidad relativa (%) [*] | | | | Acidez total (μmol NH ₃ /g _{cat}) |
|-------------|---|----------|----------|----------|---|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | T4/F4 | |
| Ni/Al-500 | 170/7,3 | 274/37,1 | 503/55,6 | - | 919,58 |
| Ni/Al-675 | 170/10,2 | 275/41,9 | 480/47,9 | - | 548,75 |
| Ni/AlCa-500 | 184/9,0 | 253/28,1 | 455/47,7 | 703/15,2 | 531,93 |
| Ni/AlCa-675 | 182/8,3 | 265/20,4 | 461/47,6 | 711/23,7 | 493,25 |

*: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

Se observa en la Tabla 4.16 que la incorporación de Ca al catalizador disminuye el valor de las temperaturas máximas, T2 y T3, y la cantidad relativa de los centros ácidos de la región débil-moderada (F2). Según lo reportado por Elías y cols. [45], cuando se inserta un álcali en la alúmina, actúa como un veneno para los centros ácidos de Lewis de la alúmina. Quizás el Ca tenga un efecto similar. Asimismo, la acidez total, expresada como μmol NH₃/g_{cat}, disminuye con la adición de Ca, así como con el aumento de la temperatura de calcinación.

En este caso de estudio, se analizó de manera adicional la basicidad de las muestras, ya que es un factor de interés para tener en cuenta para maximizar la producción de H₂. Para ello, se llevaron a cabo análisis de TPD-CO₂ a las muestras. Al igual que la técnica anterior (TPD-NH₃), las muestras fueron reducidas previamente a las mismas temperaturas de activación citadas anteriormente para cada muestra. El CO₂ es un gas ácido que se adsorbe en algunos centros básicos de los catalizadores bajo condiciones de reacción [47].

Todos los catalizadores presentaron tres regiones características de centros básicos, que dependen de las diferentes temperaturas de desorción del CO₂ [48]. Teniendo en cuenta lo reportado por Guo y cols. [48], el primer pico (T1, 108 – 115 °C) y el segundo pico (T2, 159 – 176 °C) están asociados con centros básicos débiles, mientras que el tercero (T3, 226 – 243 °C) se considera una distribución diferente relacionada con los centros básicos relativamente fuertes (artículo IV).

Según lo reportado por Boukha y cols. [49], la desorción a bajas temperaturas (40 – 150 °C) está asociada con la descomposición de especies de bicarbonato, y a temperaturas medias (150 – 350 °C), se atribuye a la descomposición de especies de carbonato bidentados.

La Tabla 4.17 recoge los resultados TPD-CO₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca reducidos. Se observa que la adición de Ca aumenta la proporción del primer (F1) y tercer pico (F3), mientras que disminuye el segundo pico (F2). Sabokmalek y cols. [41] expusieron la existencia de un aumento en los centros básicos fuertes con la disminución

molar Al/Ca. García-Bordejé y cols. [47] observaron que la incorporación de metales alcalinos (K, Na y Ba) en los catalizadores Ni/Al y Ru/Al favorecía la cantidad de centros básicos débiles y fuertes. Además, la presencia de álcali produce un aumento en el número y la fuerza de los centros básicos O^{2-} en la superficie [45]. Para catalizadores monometálicos, el CO_2 podría ser adsorbido en los centros básicos de Lewis del metal (Ru o Ni) y en los grupos hidroxilo-básicos de Brønsted del soporte de Al_2O_3 [47].

Tabla 4.17. Resultados TPD- CO_2 de los catalizadores Ni/Al-Ca reducidos.

| Catalizador | Temperatura (°C)/Cantidad relativa (%) [*] | | | Basicidad total ($\mu\text{mol } CO_2/g_{\text{cat}}$) |
|-------------|---|----------|----------|---|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | |
| Ni/Al-500 | 108/13,3 | 170/53,4 | 226/33,3 | 81,44 |
| Ni/Al-675 | 110/9,4 | 176/70,7 | 243/19,9 | 73,56 |
| Ni/AlCa-500 | 115/14,8 | 168/38,6 | 242/46,6 | 156,17 |
| Ni/AlCa-675 | 114/14,1 | 159/34,3 | 235/51,6 | 118,52 |

^{*}: Calculado a partir de la deconvolución Gaussiana.

Asimismo, la basicidad total, expresada como $\mu\text{mol } CO_2/g_{\text{cat}}$, aumenta al adicionar Ca en el catalizador, por ejemplo, de 81,44 a 156,17 $\mu\text{mol } CO_2/g_{\text{cat}}$ para los catalizadores calcinados a 500 °C, Ni/Al-500 y Ni/AlCa-500, respectivamente. Goma y cols. [50] observaron también un aumento en la basicidad después de agregar Ca a catalizadores basados en Ni (catalizadores Ni/CSZ, donde CSZ es circonio estabilizado con calcio). Sin embargo, disminuye la basicidad cuando se incrementa la temperatura de calcinación.

Para estudiar la morfología de las muestras calcinadas se llevó a cabo el análisis FESEM. La Figura 4.25 ilustra las imágenes FESEM de los catalizadores calcinados. Se observa un ligero cambio en la morfología del catalizador Ni/Al tanto al incrementar la temperatura de calcinación como tras la adición del Ca. Un aumento en la temperatura de calcinación provoca el aumento del tamaño de las partículas debido al efecto de posibles aglomeraciones en un ambiente térmico, como citaron Sabokmalek y cols. [41].

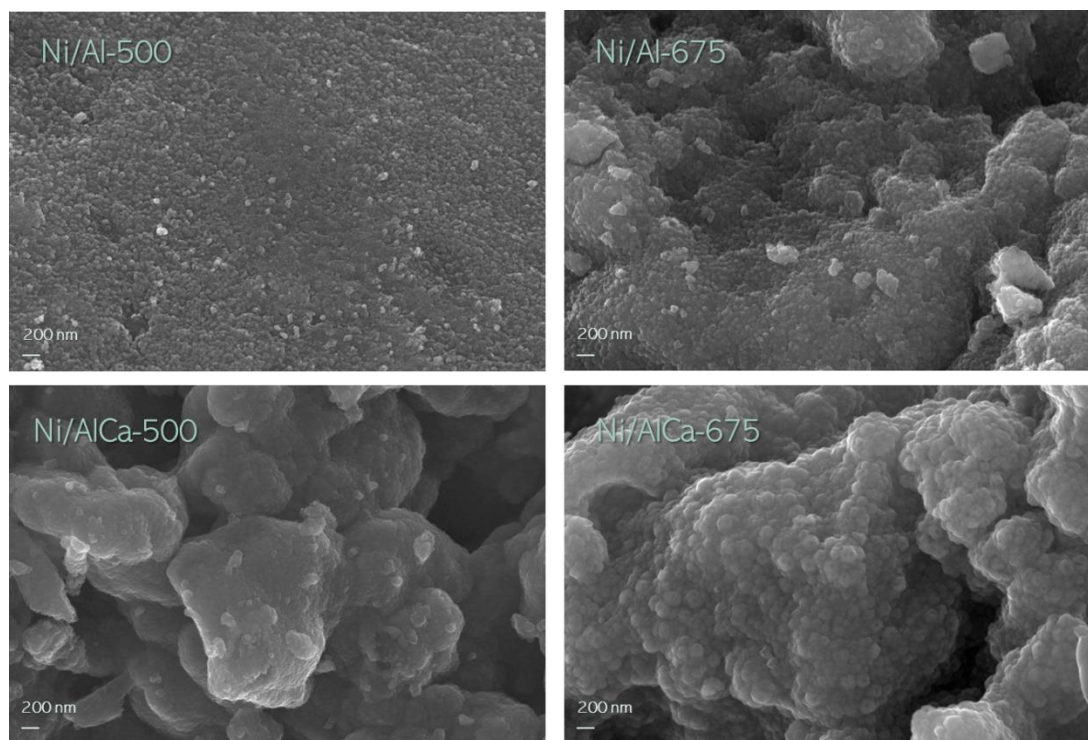


Figura 4.25. Imágenes FESEM de los catalizadores Ni/Al-Ca calcinados.

4.2.2 APR de glicerol puro

En este apartado se muestran los resultados del proceso APR con los diferentes catalizadores mostrados en el apartado 4.2.1 usando glicerol puro, y se van a estudiar tanto la actividad catalítica como la caracterización de los catalizadores usados.

La actividad catalítica se llevó a cabo a 238 °C y 37 bar absolutos durante 3 h, usando una disolución acuosa del 5 % en peso de glicerol puro como alimentación y un caudal total de 1 mL/min). Los catalizadores fueron previamente activados con una corriente de H₂ (caudal de 100 cm³N/min) durante 1 h a la temperatura de 600 °C para los catalizadores calcinados a 500 °C (Ni/Al-500 y Ni/AlCa- 500) y a la de 700 °C para los catalizadores calcinados a 675 °C (Ni/Al-675 y Ni/AlCa-675).

4.2.2.1 Actividad catalítica

La Figura 4.26 representa la actividad catalítica (conversión de glicerol y rendimientos de carbono a líquidos y gases) de los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol puro. Se observa que la conversión de glicerol es aproximadamente 52 % para todos los catalizadores, excepto para la muestra Ni/AlCa-500 que es menor, quizás debido al bajo contenido de Ni en este catalizador y su menor diámetro de poro, ya que según los resultados ICP-OES, el catalizador Ni/AlCa-500 fue el que peor se sintetizó, obteniendo alrededor de 7 % de error relativo en la incorporación del níquel. La adición de Ca al catalizador Ni/Al calcinado a 675 °C no influye en la conversión de glicerol ni en los rendimientos de carbono a productos (líquidos y gases) como se observa en dicha figura. El aumento de la temperatura de calcinación, para los catalizadores sin Ca (Ni/Al-500 y

Ni/Al-675), favorece el incremento del rendimiento de carbono a líquidos, pero disminuye el rendimiento de carbono a gases.

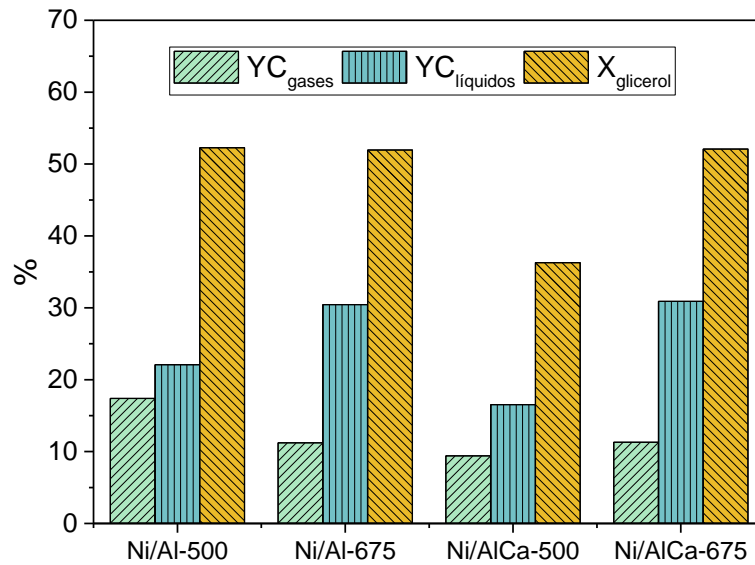


Figura 4.26. APR de glicerol puro: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos ($YC_{\text{líquidos}}$).

También, en las condiciones de operación se favorece la producción de líquidos frente a gases, a pesar de haber seleccionado condiciones operacionales para maximizar la producción de gases. El propósito de este apartado y proceso (APR) es aumentar el rendimiento de carbono a gases y, principalmente, el rendimiento a hidrógeno. Por eso, los sucesivos puntos se centran en la fase gaseosa, en lugar de la líquida como sucedía en el apartado 4.1.

Si se comparan los resultados obtenidos en este apartado con el catalizador Ni/Al-500 con los expuestos anteriormente en el apartado 4.1.1 con el mismo catalizador, pero a diferentes condiciones de operación (227 °C y 34 bar durante 3 h, usando un 10 % de glicerol), se aprecia un incremento en el rendimiento de carbono a gases de 5,1 a 17,4 % y en la conversión de glicerol de 24,7 a 52,3 %. Esta tendencia corrobora la influencia significativa de las condiciones de operación sobre los productos obtenidos.

La Tabla 4.18 recoge los resultados de composición de gas usando glicerol puro como alimentación. Se observa que el aumentar la temperatura de calcinación en los catalizadores sin Ca favorece el incremento del contenido de H_2 y la presencia de Ca a la misma temperatura de calcinación también aumenta el H_2 . Además, se obtiene una mejora de la relación H_2/CO_2 . Estequiométricamente la relación H_2/CO_2 para un APR ideal sería 2,3 [51] y los resultados obtenidos presentan valores comprendidos entre 0,34 y 0,73. Esto sugiere que se consumió algo de hidrógeno durante el APR en reacciones paralelas como, por ejemplo, la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO.

Tabla 4.18. Composición de gas (% vol., libre de H₂O y N₂) usando glicerol puro como alimentación.

| Catalizador | H ₂ | Otros* | H ₂ /CO ₂ |
|-------------|----------------|--------|---------------------------------|
| Ni/Al-500 | 16,8 | 83,2 | 0,34 |
| Ni/Al-675 | 29,9 | 70,1 | 0,53 |
| Ni/AlCa-500 | 39,7 | 60,3 | 0,68 |
| Ni/AlCa-675 | 36,8 | 63,2 | 0,73 |

*: Otros: CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈.

La Figura 4.27 muestra el rendimiento a hidrógeno, expresado como mg H₂/mol C alimentado. Se aprecia que dicho rendimiento aumenta tanto con la adición de Ca como con el incremento de la temperatura de calcinación. Por tanto, estos dos parámetros influyen positivamente en la producción de hidrógeno durante el APR de glicerol puro. Además, no se detectó CO, lo que resulta beneficioso para la aplicación de H₂ en pilas de combustibles PEMFC (*proton exchange membrane fuel cells*).

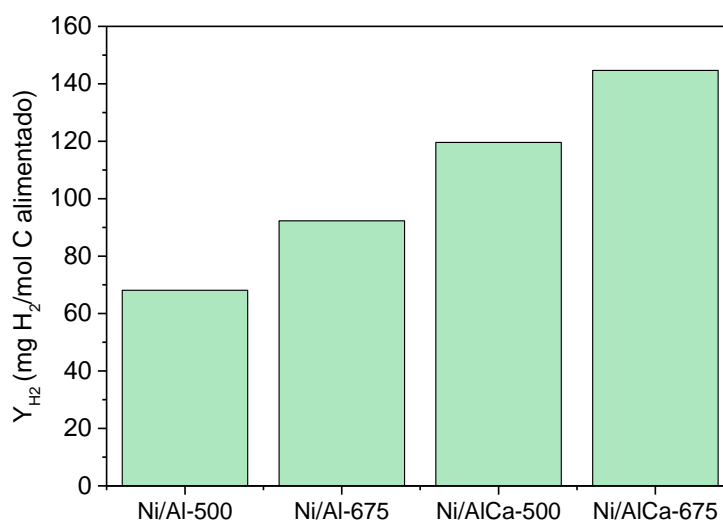


Figura 4.27. APR de glicerol puro: rendimiento a H₂.

En general, los catalizadores mostraron propiedades superficiales anfóteras. Los catalizadores con Ca (Ni/AlCa-500 y Ni/AlCa-675) presentaron una baja densidad de centros ácidos (es decir, inhibición de reacciones de deshidratación) y una alta densidad de centros básicos (es decir, favorece la reacción WGS) relacionados con la mejora de la selectividad a hidrógeno [51]. El rendimiento a H₂ disminuyó en el siguiente orden: Ni/AlCa-675 > Ni/AlCa-500 > Ni/Al-675 > Ni/Al-500, que es opuesto a la acidez total. Este hecho podría indicar una relación entre baja acidez y el rendimiento a H₂ durante el APR de glicerol puro.

4.2.2.2 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca usados

Los catalizadores presentaron isothermas de adsorción-desorción de N₂ de tipo IV y con ciclo de histéresis de tipo H2 después de usarlos, como se ilustra en la Figura 4.28.

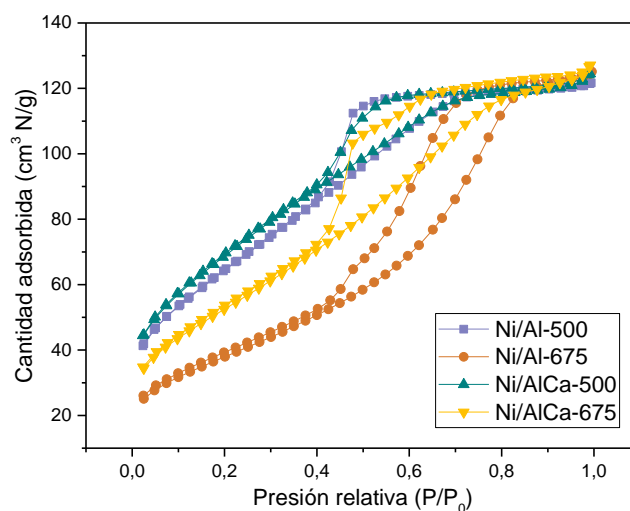


Figura 4.28. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol puro como alimentación.

La Tabla 4.19 recoge los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores usados. La superficie específica y el volumen de poro de los catalizadores sin Ca (Ni/Al-500 y Ni/Al-675) disminuyen después de usarlos. Sin embargo, el diámetro aumenta para el catalizador Ni/Al-675 de 3,9 a 6,8 nm, con una disminución de la superficie específica de aproximadamente 33 %. En cambio, con los catalizadores con Ca, la superficie específica aumenta tras utilizarlos, disminuyendo el volumen y diámetro de los poros.

Tabla 4.19. Propiedades texturales y el tamaño de cristalita de Ni y boehmita de los catalizadores Ni/Al-Ca usados con glicerol puro como alimentación.

| Catalizador | S_{BET}^a (m ² /g) | v_p^b (cm ³ /g) | d_p^b (nm) | XRD ^c (nm) | |
|-------------|---------------------------------|------------------------------|--------------|-----------------------|---------|
| | | | | Ni | AlO(OH) |
| Ni/Al-500 | 241 (±8) | 0,089 (±0,020) | 3,1 (±0,0) | 5,8 | 28,3 |
| Ni/Al-675 | 134 (±3) | 0,168 (±0,004) | 6,8 (±0,4) | 19,9 | 29,9 |
| Ni/AlCa-500 | 244 (±4) | 0,097 (±0,008) | 3,0 (±0,0) | 14,4 | 20,0 |
| Ni/AlCa-675 | 192 (±8) | 0,132 (±0,012) | 3,1 (±0,1) | 20,4 | 15,0 |

^a: Método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET).

^b: Método *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) en la rama de adsorción.

^c: Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

La estructura cristalina de los catalizadores usados se muestra en la Figura 4.29. Todos los catalizadores presentan fases de Ni (JCPDS 00-004-0850), γ - Al_2O_3 , $NiAl_2O_4$ y boehmita (JCPDS, 00-076-1871) en sus estructuras. El tamaño de cristalita de boehmita estuvo comprendida entre 15 y 30 nm y su valor disminuyó con la adición de Ca en el catalizador (Tabla 4.19). En cambio, el tamaño de cristalita de Ni determinado estuvo

entre 6 y 20 nm aproximadamente, y tanto la adición de Ca como el incremento de la temperatura de calcinación aumentaron dicha variable. Los grandes tamaños de cristalita de Ni de los catalizadores calcinados a 675 °C, podrían estar relacionados con la alta temperatura de reducción empleada (700 °C). Los valores de cristalita de boehmita y Ni se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer a $2\theta = 14,14^\circ$ y $44,5^\circ$, respectivamente.

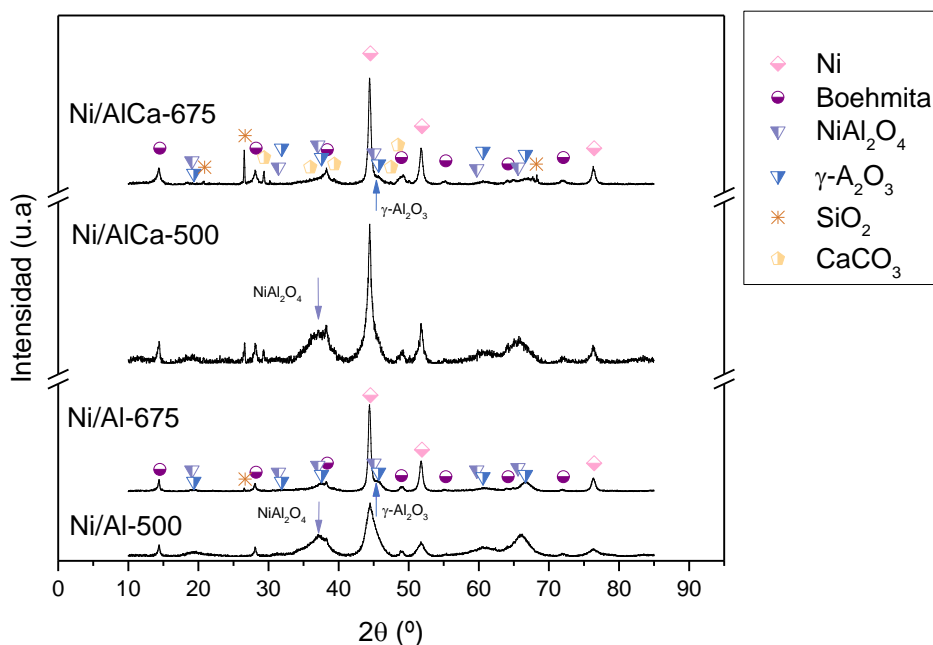


Figura 4.29. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol puro como alimentación.

Se observa en la Figura 4.29 que el pico principal de NiAl_2O_4 a $2\theta = 37,0^\circ$ disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación y la adición de Ca, mientras que el pico principal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $2\theta = 45,7^\circ$ aumenta. Este efecto podría estar relacionado con la reducción casi completa de la espinela, teniendo en cuenta los resultados de TPR- H_2 .

Además, se aprecia en los catalizadores con Ca (Ni/AlCa-500 y Ni/AlCa-675) una fase adicional correspondiente a CaCO_3 (JCPDS, 00-072-1937). El CaCO_3 se formó durante el proceso de APR de glicerol por la reacción entre CaO y CO_2 [52].

De nuevo, la presencia de SiO_2 en los catalizadores usados es debido a la separación incompleta entre el catalizador y la arena, que formaban el lecho, antes del análisis XRD.

La morfología de los catalizadores cambió después de usarlos, observando morfologías de boehmita como placas gruesas, formas alargadas y partículas similares a plaquetas [26], que no dependían de la temperatura de calcinación ni de la adición de Ca (artículo IV). La presencia de boehmita no afectó negativamente la actividad catalítica en las condiciones de operación. Koichumanova y cols. [53] publicaron resultados en los que se utilizó boehmita como soporte de catalizador, concluyendo la existencia de estabilidad de la fase en condiciones de APR y una excelente actividad para la producción de H_2 .

4.2.3 APR de glicerol crudo refinado

Del mismo modo, en este apartado se exponen los resultados del proceso APR con los diferentes catalizadores Ni/Al-Ca utilizando, en este caso, glicerol crudo refinado (obtenido de la producción de biodiésel a escala de laboratorio), estudiando tanto la actividad catalítica como la caracterización de los catalizadores usados. Las condiciones de operación fueron las mismas que cuando se usó glicerol puro como alimentación.

4.2.3.1 Actividad catalítica

La Figura 4.30 representa el efecto de los diferentes catalizadores durante el APR de glicerol crudo refinado. Existe una diferencia en la de distribución de la actividad catalítica (resultados de conversión de glicerol y rendimientos de carbono a productos (gaseosos y líquidos)) en comparación de APR de glicerol puro.

Se aprecia que el catalizador Ni/AlCa-675 presenta el mejor comportamiento catalítico, debido a su alta conversión de glicerol y rendimientos de carbono a gases y a líquidos en comparación con los otros catalizadores. Esto significa que tanto la adición de Ca como el aumento de la temperatura de calcinación favorecen la actividad catalítica.

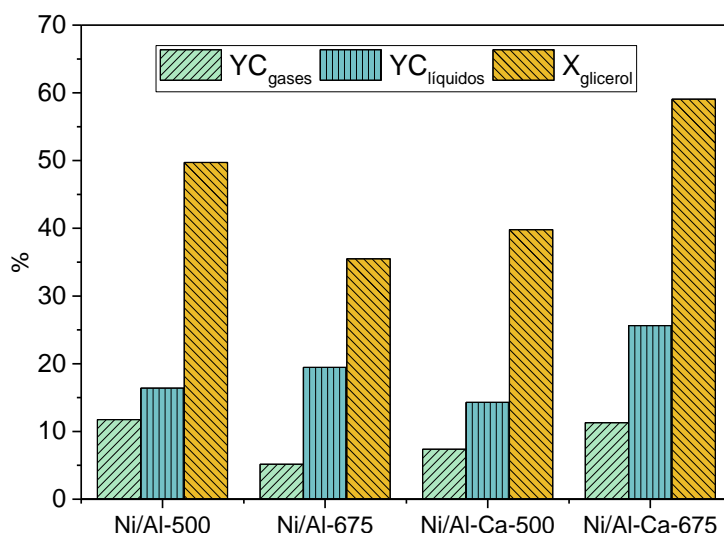


Figura 4.30. APR de glicerol crudo refinado: conversión de glicerol (X_{glicerol}), rendimiento de carbono a gases (YC_{gases}) y a líquidos ($YC_{\text{líquidos}}$).

La misma tendencia observada de la composición de H_2 con el glicerol puro, se analizó con el glicerol crudo refinado. En la Tabla 4.20 se muestran los resultados de la composición de gas usando glicerol crudo refinado.

Se observa que tanto el incremento temperatura de calcinación como la adición de Ca favorecen el aumento del contenido de H_2 y de la relación H_2/CO_2 . De nuevo, los catalizadores presentan una relación H_2/CO_2 entre 0,39 y 0,88, lo que también indica que se consumió parte de H_2 en reacciones paralelas (por ejemplo, reacciones de hidrogenación).

Tabla 4.20. Composición de gas (% vol., libre de H₂O y N₂) usando glicerol crudo refinado como alimentación.

| Catalizador | H ₂ | Otros* | H ₂ /CO ₂ |
|-------------|----------------|--------|---------------------------------|
| Ni/Al-500 | 21,8 | 78,2 | 0,39 |
| Ni/Al-675 | 33,3 | 66,8 | 0,51 |
| Ni/AlCa-500 | 37,8 | 62,2 | 0,64 |
| Ni/AlCa-675 | 46,1 | 53,9 | 0,88 |

*: Otros: CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈.

Además, se observa en la Figura 4.31 que la adición de Ca en el catalizador favorece el rendimiento a hidrógeno, expresado como mg H₂/mol de C alimentado. Sin embargo, el aumento de la temperatura de calcinación solo muestra mejora con los catalizadores que contienen Ca, obteniendo mayor rendimiento a H₂ con el catalizador Ni/AlCa-675. Este catalizador fue el que mostró mayor actividad catalítica.

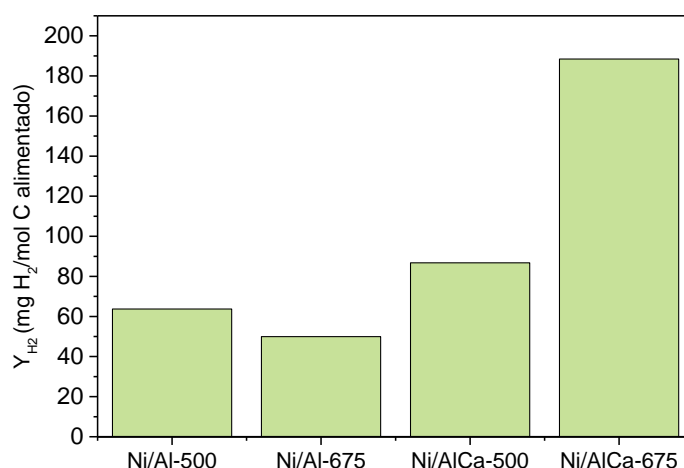


Figura 4.31. APR de glicerol crudo refinado: rendimiento a H₂.

En este caso, el rendimiento a H₂ sigue el siguiente orden: Ni/AlCa-675 > Ni/AlCa-500 > Ni/Al-500 > Ni/Al-675. No existe una relación clara entre la basicidad total, expresada como $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, y el rendimiento a H₂. Sin embargo, se observó que el catalizador Ni/Al-675 que mostró el menor rendimiento a H₂, presentaba la basicidad total más baja ($73,6 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) y la menor cantidad relativa de centros básicos relativamente fuertes ($14,6 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$).

4.2.3.2 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca usados

La Tabla 4.21 recoge los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores usados durante el APR de glicerol crudo refinado. Se aprecia que la superficie específica, el volumen y diámetro de poros de los catalizadores disminuyeron después de utilizarlos.

Tabla 4.21. Propiedades texturales y el tamaño de cristallita de Ni y boehmita de los catalizadores Ni/Al-Ca usados con glicerol crudo refinado como alimentación.

| Catalizador | S_{BET}^a (m ² /g) | V_p^b (cm ³ /g) | d_p^b (nm) | XRD ^c (nm) | |
|-------------|---------------------------------|------------------------------|--------------|-----------------------|---------|
| | | | | Ni | AlO(OH) |
| Ni/Al-500 | 235 | 0,108 | 3,0 | 6,7 | 23,0 |
| Ni/Al-675 | 176 | 0,128 | 3,3 | 19,5 | 24,3 |
| Ni/AlCa-500 | 216 | 0,132 | 3,1 | 14,5 | 15,0 |
| Ni/AlCa-675 | 154 | 0,152 | 4,2 | 19,1 | 39,6 |

^a: Método *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*.

^b: Método *Barret-Joyner-Halenda (BJH)* en la rama de adsorción.

^c: Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

Los catalizadores también presentaron isotermas de adsorción-desorción de N₂ de tipo IV y con ciclo de histéresis de tipo H2 después de usarlos, como se observa en la Figura 4.32.

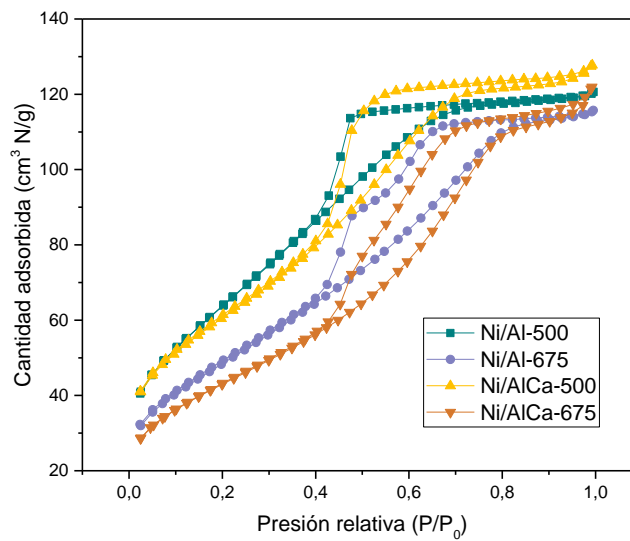


Figura 4.32. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol crudo refinado como alimentación.

La Figura 4.33 muestra la estructura cristalina de los catalizadores usados en el APR de glicerol crudo refinado. Al igual que cuando se utiliza glicerol puro como alimentación, se observan las fases de Ni, NiAl₂O₄, γ -Al₂O₃ y boehmita después de la reacción de APR. A su vez, los catalizadores con Ca (Ni/AlCa-500 y Ni/AlCa-675) presentan una fase adicional de CaCO₃.

El tamaño de cristallita de la fase de boehmita está comprendida entre 15 y 40 nm. En este caso, el tamaño de cristallita sólo disminuye con la adición de Ca en el catalizador calcinado a 500 °C. Por otra parte, el tamaño de cristallita de Ni está comprendida entre 7

y 20 nm, aumentando el tamaño con el incremento de la temperatura de calcinación y la adición de Ca. La misma tendencia se observó cuando se utilizó el glicerol puro como alimentación. Además, el pico principal de NiAl_2O_4 a $2\theta = 37,0^\circ$ disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación y la adición de Ca, mientras que el pico principal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $2\theta = 45,7^\circ$ se incrementa.

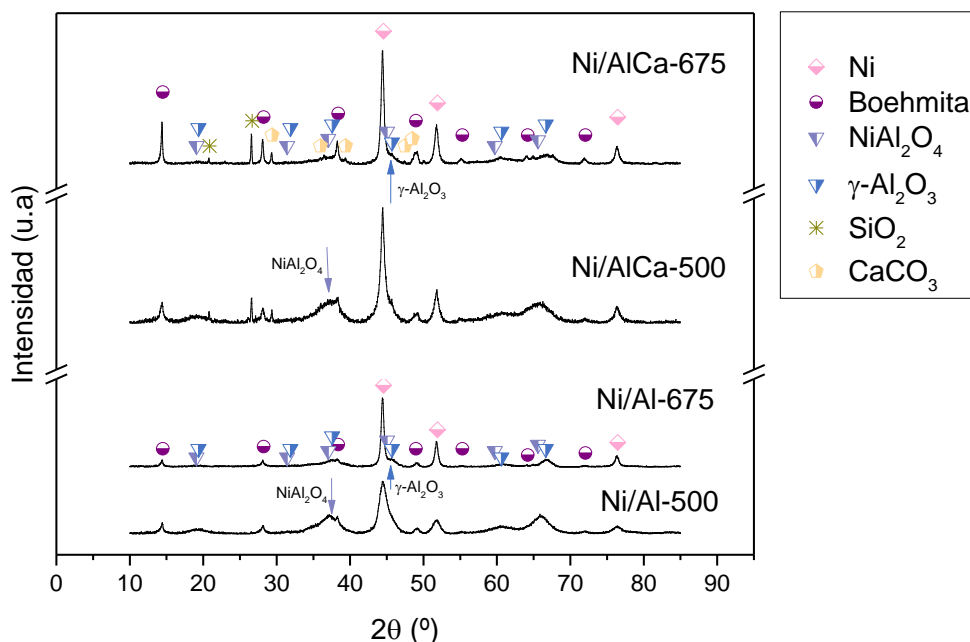


Figura 4.33. Difractogramas XRD de los catalizadores Ni/Al-Ca usando glicerol crudo refinado como alimentación.

Asimismo, la morfología de los catalizadores cambió después de usarlos, observando morfologías típicas de la fase de boehmita. Hubo una diferencia significativa en el catalizador Ni/AlCa-675, que mostró una morfología de boehmita con tamaños más grandes en concordancia con los resultados del XRD (artículo IV).

4.2.4 Estudio del efecto de la alimentación

La superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores después del APR mostró un comportamiento diferente en función de la alimentación y de las muestras catalíticas. Para los catalizadores Ni/Al, la S_{BET} disminuyó usando tanto el glicerol puro como el glicerol crudo refinado. Para los catalizadores Ni/AlCa, la S_{BET} aumentó con el glicerol puro, pero disminuyó con el glicerol crudo refinado. Reynoso y cols. [54] estudiaron que el valor de la S_{BET} dependía del tipo de alimentación utilizada. Así, la S_{BET} disminuyó usando el glicerol crudo refinado como alimentación, mientras que aumentó durante el APR de ácido acético. Pero no se observó ningún cambio durante el APR de metanol.

Independientemente de la alimentación, los catalizadores presentaron la misma estructura cristalina, y la relación H_2/CO_2 (rango de 0,34 a 0,88) aumentó con la adición de Ca y el incremento de la temperatura de calcinación. El rendimiento a H_2 no disminuyó con los catalizadores Ni/Al-500 y Ni/AlCa-675, pero sí con las muestras Ni/Al-675 y

Ni/AlCa-500 que mostraron el peor rendimiento usando el glicerol crudo refinado. La combinación de la presencia de Ca y la alta temperatura de calcinación favoreció el APR de glicerol crudo refinado, obteniendo resultados prometedores. La basicidad, acidez y el contenido metálico de Al, Ni y Ca son factores determinantes para el rendimiento catalítico de las muestras.

Se obtuvieron los mejores resultados de rendimiento a H₂ usando tanto el glicerol puro como el glicerol crudo refinado en el APR utilizando catalizadores con Ca (Ni/AlCa-500 y Ni/AlCa-675), siendo el catalizador calcinado a 675 °C, el mejor de todos. Con el catalizador Ni/AlCa-675 se lograron valores de 145 y 188 mg H₂/mol C alimentado usando glicerol puro y glicerol crudo refinado, respectivamente. Esto significa que el uso de glicerol crudo refinado durante el APR utilizando el catalizador Ni/AlCa-675 es un método prometedor para la mejora de la viabilidad económica de la producción de biodiésel.

4.3 Bibliografía

- [1] J.F. Blais, Z. Djedidi, R.B. Cheikh, R.D. Tyagi, G. Mercier, Metals Precipitation from Effluents: Review, Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management, 12 (2008) 135-149.
- [2] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas solid systems - with special reference to the determination of surface-area and porosity, Pure and Applied Chemistry, 54 (1982) 2201-2218.
- [3] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 87 (2015) 1051-1069.
- [4] C. Garcia-Sancho, R. Guil-Lopez, A. Sebastian-Lopez, R. Navarro, J. Fierro, Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 9607-9621.
- [5] L.E. Alzamora, J.R.H. Ross, E.C. Kruissink, L.L. Van Reijen, Coprecipitated nickel–alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2.—Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 77 (1981) 665-681.
- [6] F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui, H. Zheng, Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation, Journal of Chemistry, (2014).
- [7] G. Wang, Y. Jin, G. Liu, Y. Li, Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst, Energy & Fuels, 27 (2013) 4448-4456.
- [8] K. Kim, B. Kwak, N. Park, T. Lee, S. Lee, M. Kang, Effective hydrogen production from propane steam reforming over bimetallic co-doped NiFe/Al₂O₃ catalyst, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 46 (2017) 324-336.
- [9] A.C.P. Borges, J.A. Onwundili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S. Vieira de Melo, E. Torres, Catalytic Properties and Recycling of NiFe₂O₄ Catalyst for Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Eucalyptus Wood Chips, Energies, 13 (2020) 4553.
- [10] F. Cai, D. Pan, 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.
- [11] R. Chimentao, B. Miranda, D. Ruiz, F. Gispert-Guirado, F. Medina, J. Llorca, J. Santos, Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis, Journal of Energy Chemistry, 42 (2020) 185-194.

- [12] L. Garcia, 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.
- [13] F. Bastan, M. Kazemeini, A. Larimi, H. Maleki, Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 614-621.
- [14] D. Roy, B. Subramaniam, R. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156 (2010) 31-37.
- [15] A. Seretis, P. Tsiakaras, Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO₂-Al₂O₃ supported nickel catalyst, *Fuel Processing Technology*, 142 (2016) 135-146.
- [16] A. Seretis, P. Tsiakaras, Crude bio-glycerol aqueous phase reforming and hydrogenolysis over commercial SiO₂-Al₂O₃ nickel catalyst, *Renewable Energy*, 97 (2016) 373-379.
- [17] K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen, Y. Xu, Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ for renewable hydrogen production, *Fuel*, 308 (2022).
- [18] J. Callison, N. Subramanian, S. Rogers, A. Chutia, D. Gianolio, C. Catlow, P. Wells, N. Dimitratos, Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles, *Applied Catalysis B-Environmental*, 238 (2018) 618-628.
- [19] A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutiérrez-Ortiz, Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental*, 239 (2018) 86-101.
- [20] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *Journal of Catalysis*, 303 (2013) 70-79.
- [21] I. Freitas, R. Manfro, M. Souza, Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 220 (2018) 31-41.
- [22] V. Uvarov, I. Popov, Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Materials Characterization*, 85 (2013) 111-123.
- [23] F. Muniz, M. Miranda, C. dos Santos, J. Sasaki, The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction, *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances*, 72 (2016) 385-390.
- [24] D. Shi, R. Wojcieszak, S. Paul, E. Marceau, Ni Promotion by Fe: What Benefits for Catalytic Hydrogenation?, *Catalysts*, 9 (2019).

- [25] B. Li, Y. Luo, B. Li, X. Yuan, X. Wang, Catalytic performance of iron-promoted nickel-based ordered mesoporous alumina FeNiAl catalysts in dry reforming of methane, *Fuel Processing Technology*, 193 (2019) 348-360.
- [26] R. Denigres, G. Rocha, C. Montes, A. Vieira-Coelho, Synthesis and Characterization of Boehmites Obtained from Gibbsite in Presence of Different Environments, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 19 (2016) 659-668.
- [27] A. Arandia, I. Coronado, A. Remiro, A. Gayubo, M. Reinikainen, Aqueous-phase reforming of bio-oil aqueous fraction over nickel-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 13157-13168.
- [28] A. Morales-Marin, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutiérrez-Ortiz, Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature, *Applied Catalysis B-Environmental*, 244 (2019) 931-945.
- [29] M. El Doukkali, A. Iriando, N. Miletic, J. Cambra, P. Arias, Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing gamma-Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23617-23630.
- [30] A. Oliveira, J. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J. Lemus, J. Rodriguez, M. Gilarranz, Exploration of the treatment of fish-canning industry effluents by aqueous-phase reforming using Pt/C catalysts, *Environmental Science-Water Research & Technology*, 4 (2018) 1979-1987.
- [31] E. Tezel, H. Figen, S. Baykara, Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni-Fe catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 9930-9940.
- [32] J. Li, X. Mei, L. Zhang, Z. Yu, Q. Liu, T. Wei, W. Wu, D. Dong, L. Xu, X. Hu, A comparative study of catalytic behaviors of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn-Based catalysts in steam reforming of methanol, acetic acid and acetone, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 3815-3832.
- [33] X. Li, Q. Wu, B. Zhang, C. Zhang, W. Lin, H. Cheng, F. Zhao, Efficient conversion of glycerol to 1, 2-propenadiol over ZnPd/ZnO-3Al catalyst: The significant influences of calcination temperature, *Catalysis Today*, 302 (2018) 210-216.
- [34] Z. Bian, W. Zhong, Y. Yu, Z. Wang, B. Jiang, S. Kawi, Dry reforming of methane on Ni/mesoporous-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 31041-31053.
- [35] K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen, Y. Xu, Effect of impurities of CH₃OH, CH₃COOH, and KOH on aqueous phase reforming of glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ catalyst, *Journal of the Energy Institute*, 99 (2021) 198-208.
- [36] J.F. Yu, Q.J. Ge, W. Fang, H.Y. Xu, Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/gamma-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis a-General*, 395 (2011) 114-119.

- [37] F. Barzegari, M. Kazemeini, M. Rezaei, F. Farhadi, A. Keshavarz, Syngas production through CO₂ reforming of propane over highly active and stable mesoporous NiO-MgO-SiO₂ catalysts: Effect of calcination temperature, *Fuel*, 322 (2022) 124211.
- [38] L. Wang, D. Li, M. Koike, S. Koso, Y. Nakagawa, Y. Xu, K. Tomishige, Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas, *Applied Catalysis a-General*, 392 (2011) 248-255.
- [39] 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.
- [40] J. Remon, J. Gimenez, A. Valiente, L. Garcia, 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.
- [41] S. Sabokmalek, S.M. Alavi, M. Rezaei, E. Akbari, Hydrogen Production by Glycerol Steam Reforming on the Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts: The Study of Synergistic Effect Between CaO and Al₂O₃, *Catalysis Letters*, 153 (2023) 3698-3711.
- [42] J.-y. Jing, S.-d. Wang, X.-w. Zhang, Q. Li, W.-y. Li, Influence of Ca/Al molar on structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45 (2017) 956-962.
- [43] J. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. Garcia, J. Arauzo, Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (2009) 214-225.
- [44] C.E. Quincoces, S. Dicundo, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane, *Materials Letters*, 50 (2001) 21-27.
- [45] K. Elias, A. Lucredio, E. Assaf, Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4407-4417.
- [46] J. Dias, J. Assaf, Influence of calcium content in Ni/CaO/γ-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane, *Catalysis Today*, 85 (2003) 59-68.
- [47] E. García-Bordejé, A.B. Dongil, J.M. Conesa, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Promotion of Ru or Ni on Alumina Catalysts with a Basic Metal for CO₂ Hydrogenation: Effect of the Type of Metal (Na, K, Ba), *Nanomaterials*, 12 (2022) 1052.
- [48] Y. Guo, M. Azmat, X. Liu, Y. Wang, G. Lu, Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR, *Applied Energy*, 92 (2012) 218-223.
- [49] Z. Boukha, C. Jimenez-Gonzalez, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.R. Gonzalez-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, MgO/NiAl₂O₄ as a new formulation of reforming catalysts: Tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane, *Applied Catalysis B-Environmental*, 199 (2016) 372-383.

- [50] D. Goma, J.J. Delgado, L. Lefferts, J. Faria, J.J. Calvino, M.Á. Cauqui, Catalytic Performance of Ni/CeO₂/X-ZrO₂ (X = Ca, Y) Catalysts in the Aqueous-Phase Reforming of Methanol, *Nanomaterials*, 9 (2019) 1582.
- [51] A. Morales-Marin, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutiérrez-Ortiz, Biohydrogen production by glycerol Aqueous-Phase Reforming: Effect of promoters (Ce or Mg) in the NiAl₂O₄ spinel-derived catalysts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106433.
- [52] Q. Wang, W. Xie, X.Y. Jia, B.Q. Chen, S. An, X.Y. Xie, L.H. Huang, Ca-Al layered double hydroxides-derived Ni-based catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of acetic acid, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 20007-20016.
- [53] K. Koichumanova, A.K.K. Vikla, D.J.M. De Vlieger, K. Seshan, B.L. Mojet, L. Lefferts, Towards Stable Catalysts for Aqueous Phase Conversion of Ethylene Glycol for Renewable Hydrogen, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1717-1723.
- [54] A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutiérrez-Ortiz, Bio-hydrogen and valuable chemicals from industrial waste glycerol via catalytic aqueous-phase transformation, *Fuel Processing Technology*, 242 (2023) 107634.

Capítulo 5 (*Chapter 5*)

Resumen y conclusiones (*Summary and conclusions*)

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | Resumen del trabajo | 157 |
| 5.2 | Conclusiones | 162 |
| 5.2.1 | Efecto de la cantidad de Fe (relación molar Al/Fe) en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol sin aporte externo de H ₂ | 162 |
| 5.2.2 | Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante el APH de glicerol sin adición externa de H ₂ | 162 |
| 5.2.3 | Influencia de la temperatura de calcinación en el catalizador Ni/Al ₃ Fe ₁ durante el APH de glicerol sin adicionar H ₂ externo..... | 163 |
| 5.2.4 | Efecto de la adición de Ca en los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol (puro o crudo refinado) | 164 |
| 5.2.5 | Influencia de la temperatura de calcinación en los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol (puro o crudo refinado) | 165 |
| 5.2.6 | Conclusión general | 165 |

5 Resumen y conclusiones

Este capítulo describe el resumen del trabajo y las conclusiones correspondientes a cada apartado del capítulo de resultados y discusión. Finalmente, incluye una conclusión general del trabajo.

5.1 Resumen del trabajo

El presente trabajo se ha desarrollado dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) que pertenece al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, en el marco de dos proyectos de investigación: (1) “Avances hacia la comercialización de procesos acuosos a presión (PAP) de glicerina” (Proyecto CTQ2017-86893-R) y (2) “Combustible de aviación sostenible a partir de glicerina y residuos sólidos urbanos” (Proyecto PID2020-114985RB-100), financiados por la Agencia Estatal de Investigación.

Esta investigación surge ante la necesidad de buscar alternativas para la valorización del glicerol producido a partir de la fabricación de biodiésel, ya que por cada 10 toneladas de biodiésel se produce 1 tonelada de glicerol (10 % de la producción). Por lo que, debido al incremento en la producción del biocombustible se genera un excedente en la producción del subproducto, que podría afectar negativamente a la economía de biodiésel. En este contexto, la fabricación de productos de valor añadido como el 1,2-propanodiol (1,2-PDO) o el hidrógeno a partir de glicerol, podría ser un método prometedor para reducir los problemas medioambientales derivados por el uso de combustibles fósiles y, asimismo, serviría para la expansión y viabilidad económica de la biorrefinería.

Para la producción de hidrógeno y 1,2-PDO se han seleccionado los procesos de reformado (APR, *aqueous phase reforming*) y de hidrogenólisis con H₂ generado in situ mediante APR (en adelante se usará sólo APH, *aqueous phase hydrogenolysis*) y, respectivamente, ambos en fase acuosa, por lo que se requiere el empleo de una presión moderada en torno a 35 bar y una temperatura relativamente baja alrededor de 227 °C. En estos procesos, se pueden obtener productos gaseosos y líquidos a partir de glicerol, como reactivo.

Para llevar a cabo los procesos en fase acuosa a presión (APR o APH) es necesario la presencia de un catalizador. Por ello, se han sintetizado diferentes catalizadores basados en Ni mediante el método de coprecipitación debido a la gran reproducibilidad, estabilidad y dispersión metálica que proporciona dicho método. Todos los catalizadores contienen 28 % molar de Ni, expresado como $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Al} + \text{M}) \times 100$ donde M es el modificador/promotor. Se ha seleccionado el Ni como fase activa debido a su bajo coste, buena accesibilidad y alta actividad para producir H₂ con una capacidad intrínseca de escisiones C-C y C-O. Esto es importante tanto para el APR como para el APH. En el primer caso, por tratarse del producto deseado (H₂) y en APH porque el hidrógeno generado in situ participa en reacciones de hidrogenación aumentando el rendimiento a 1,2-PDO. Sin embargo, uno de los inconvenientes de la utilización de estos catalizadores en los procesos en fase acuosa a presión, como el APH y el APR, es la pérdida de su

estabilidad por la lixiviación de metales, transformaciones de fase, como la formación de la fase de boehmita, y la sinterización de la fase activa.

En el APH es necesario utilizar catalizadores bifuncionales capaces de promover de manera selectiva la transformación de glicerol en 1,2-PDO mediante escisiones simultáneas de C-O y C-H con el adecuado equilibrio entre los centros metálicos y los ácidos. En la Figura 5.1 se muestran las posibles rutas de producción de líquidos a partir de glicerol mediante los procesos en fase acuosa a presión (PAP). Durante el APH de glicerol, los centros ácidos favorecen la deshidratación de glicerol a acetol mientras que los centros metálicos producen la hidrogenación del acetol a 1,2-PDO (ruta 1). Además, de esta ruta principal, ocurre una ruta secundaria (ruta 2), en la que se obtiene principalmente etilenglicol mediante la deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído y posterior descarbonilación de este intermedio. A continuación, el etilenglicol podría reaccionar para dar otros compuestos como etanol y metanol. El metanol se podría producir a partir del etilenglicol mediante reacciones de deshidrogenación/descarbonilación o se formaría el etanol mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación del etilenglicol.

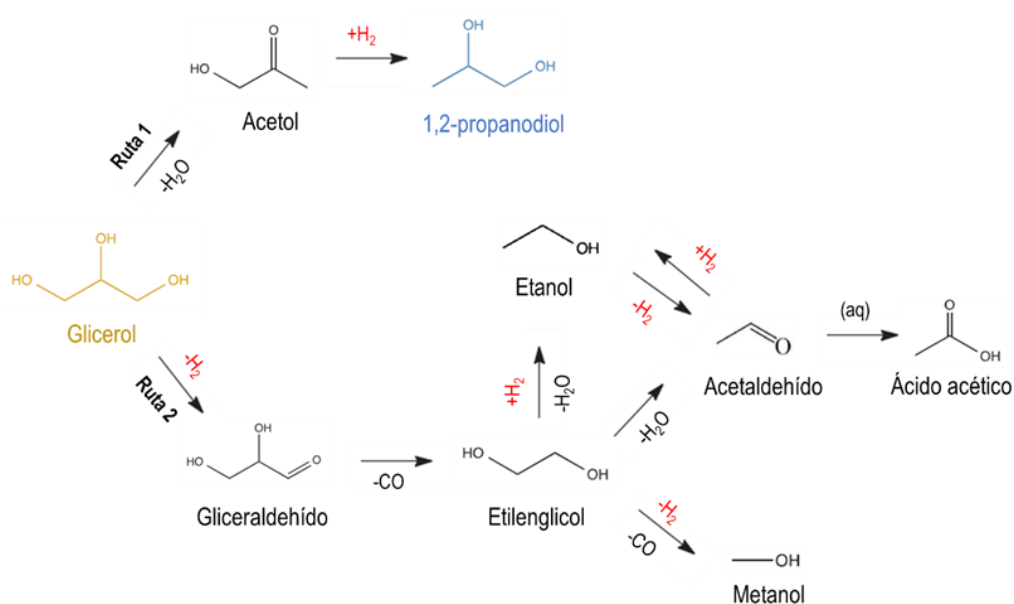


Figura 5.1. Posibles rutas durante la producción de líquidos a partir de glicerol mediante los PAP.

Para el caso de la producción de H_2 mediante el APR se requieren catalizadores con la capacidad de favorecer de manera selectiva el reformado (escisión C-C seguida de la reacción de *water-gas-shift* (WGS), reacciones 5.1 y 5.2) que, además, es más efectiva con soportes neutros o básicos, debido a que cuanto más ácidos sean, más se fomenta la producción de alcanos (escisión C-O seguida de la reacción de hidrogenación). En el APR ideal de glicerol (reacción 5.3), se generan siete moles de H_2 y tres moles de CO_2 por mol de glicerol. Sin embargo, las reacciones principales pueden ir acompañadas de reacciones secundarias (como la de metanación y/o la de *Fischer-Tropsch*) que generan alcanos debido a que se opera a bajas temperaturas y presiones moderadas, y la producción de

alcanos está más favorecida en función del tipo de catalizador que se utiliza durante el proceso.

Descomposición de glicerol a H₂ y CO (ruptura del enlace C-C):



WGS:



APR ideal de glicerol:



En este contexto, se han seleccionado las series de catalizadores Ni/Al-Fe y Ni/Al-Ca (Ni/Al y Ni/AlCa) para llevar a cabo la producción de 1,2-PDO e hidrógeno, respectivamente. La alúmina se considera un soporte ácido-neutro que proporciona alta superficie específica, pero en las condiciones de reacción de APH y/o APR, y en contacto con H₂O a unos valores determinados de temperatura y presión experimenta una transformación hacia boehmita. El Fe₂O₃ es activo para la deshidratación de glicerol y la transferencia de H₂; mientras que el CaO aporta basicidad al catalizador y eso promueve la producción de H₂.

Dichos catalizadores han sido preparados en este trabajo por el método de coprecipitación. De manera general, el método consiste en la preparación de una disolución inicial de 600 mL de agua mili-Q con la cantidad adecuada de los nitratos correspondientes de aluminio, níquel, hierro y calcio que se utilizan como precursores metálicos, según el caso de estudio, manteniendo el 28 % molar de Ni. Posteriormente, se calienta a 40 °C en constante agitación y se mantiene a esa temperatura durante todo el proceso de coprecipitación. Seguidamente, se añade el agente precipitante (NH₄OH) lentamente (gota a gota) hasta alcanzar el valor de pH final de precipitación (pH = 7,8). El precipitado obtenido en cada síntesis se filtra a vacío y se lava con 400 mL de agua mili-Q caliente a 40 °C cuando se sintetiza los catalizadores Ni/Al_xFe_y y Ni/Al. Sin embargo, en el caso de la preparación de los catalizadores con Ca (Ni/AlCa) no se filtra a vacío ni se lava el precipitado. A continuación, se secan en una estufa a 70 °C (catalizadores Ni/AlCa) o 105 °C (catalizadores Ni/Al-Fe y Ni/Al) durante toda la noche, obteniéndose el precursor hidratado. Luego, los precursores hidratados se calcinan en una mufla a la temperatura final de calcinación determinada (rampa de 1 °C/min) durante 3 h. Finalmente, las muestras calcinadas se tamizan a un diámetro de partícula comprendido entre 160 y 315 μm.

Todos los catalizadores frescos fueron caracterizados por varias técnicas, entre las que se encuentran ICP-OES, XRD, fisisorción de N₂, TPR-H₂, TPD-NH₃ y FESEM. Además, para el caso de estudio de producción H₂ se ha estudiado adicionalmente la técnica TPD-CO₂.

Todos los experimentos se han desarrollado en una instalación a pequeña escala de laboratorio que opera en continuo, y que consta principalmente de un reactor tubular de acero inoxidable (diámetro interno de 9 mm) y una válvula micrométrica, que se encarga

de la regulación de la presión. También, se ha utilizado en todos los ensayos, la misma cantidad de catalizador (2 g) y arena (5 g), ambos del mismo diámetro de partícula comprendido entre 160 y 315 μm . Dichos sólidos se introdujeron al reactor, previamente homogeneizados, para formar el lecho fijo con la ayuda de lana de vidrio en los extremos.

Los productos gaseosos obtenidos tras la reacción se analizaron y cuantificaron *online* utilizando un cromatógrafo de gases Micro-GC y usando el N_2 como estándar interno. En cambio, los productos líquidos recogidos en los condensadores fueron analizados *offline* empleando un cromatógrafo de gases, equipado con detector de ionización de llama GC-FID. En este caso, el 1-butanol se usó como estándar interno. El carbono orgánico total (TOC) de las muestras líquidas (disolución de alimentación como productos) se cuantificó usando un analizador TOC y un cromatógrafo de gases acoplado a un espectro de masas GC-MS se empleó para la identificación de los productos líquidos.

Se estudió el APH de glicerol sobre los catalizadores Ni/Al-Fe. Dichos catalizadores han sido preparados, modificando la relación molar Al/Fe (1/0, 3/1, 1/1, 1/3 y 0/1) y denominados como Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ y Ni/Fe, respectivamente. Por lo que, se analizó el efecto de la relación molar Al/Fe en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Fe y durante el APH de glicerol. Los catalizadores usados fueron caracterizados también por diferentes técnicas (fisisorción de N_2 , XRD, FESEM, STEM y análisis elemental (CHN)). Los experimentos se han llevado a cabo a 227 °C y 34 bar absolutos durante 3 h, usando una disolución acuosa del 10 % en peso de glicerol puro con un caudal total de 1 mL/min. El catalizador Ni/Al₃Fe₁ con una relación molar Al/Fe de 3/1 mostró los mejores resultados catalíticos, obteniendo el 1,2-PDO como el producto líquido con mayor selectividad de carbono.

Por ello, seguidamente, se examinó la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ realizando experimentos a diferentes tiempos de reacción. Los ensayos se llevaron a cabo en las mismas condiciones de presión, temperatura y alimentación citadas anteriormente, pero en este caso durante 1 h o 3 ciclos de 3 h/ciclo (total 9 h de reacción con el mismo lote de lecho fijo). Igualmente, se realizó un experimento empleando sólo el agua que se utilizaba para la estabilización del sistema. Luego, se caracterizaron también los catalizadores usados mediante varias técnicas, anteriormente mencionadas. Asimismo, se analizaron el agua y los productos líquidos obtenidos tras el APH de glicerol mediante ICP-OES, con el fin de estudiar la posible lixiviación de los metales.

Además, se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación (500, 625 y 750 °C) en las propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/Al₃Fe₁ y durante el APH de glicerol. Los experimentos se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación citadas anteriormente, y se volvieron a caracterizar los catalizadores después del uso con las mismas técnicas descritas anteriormente, además de la técnica TGA. Esta última técnica estima la formación de boehmita.

Finalmente, se han realizado experimentos de APR de glicerol utilizando los catalizadores Ni/Al-Ca y se han analizado varias variables. Estos catalizadores fueron sintetizados modificando la relación molar de Ca/Al (0 y 7,5 %), estudiando la influencia de la adición de Ca en el catalizador Ni/Al. También, se estudió el efecto de la temperatura

de calcinación (500 y 675 °C) en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni/Al-Ca y durante el APR de glicerol. En este proceso, como el objetivo era maximizar la producción de H₂, los experimentos se han llevado a cabo a 238 °C y 37 bar absolutos durante 3 h, usando una disolución acuosa del 5 % en peso de glicerol (puro o crudo refinado obtenido de la producción de biodiésel a escala de laboratorio) con un caudal total de 1 mL/min. Además, se evaluó el efecto de la alimentación para la producción de H₂. Los catalizadores usados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (XRD, fisisorción de N₂ y FESEM).

La Figura 5.2 muestra el diagrama general seguido para la conversión de glicerol a productos de valor añadido como el 1,2-PDO o el hidrógeno mediante el APH o APR de glicerol, respectivamente.

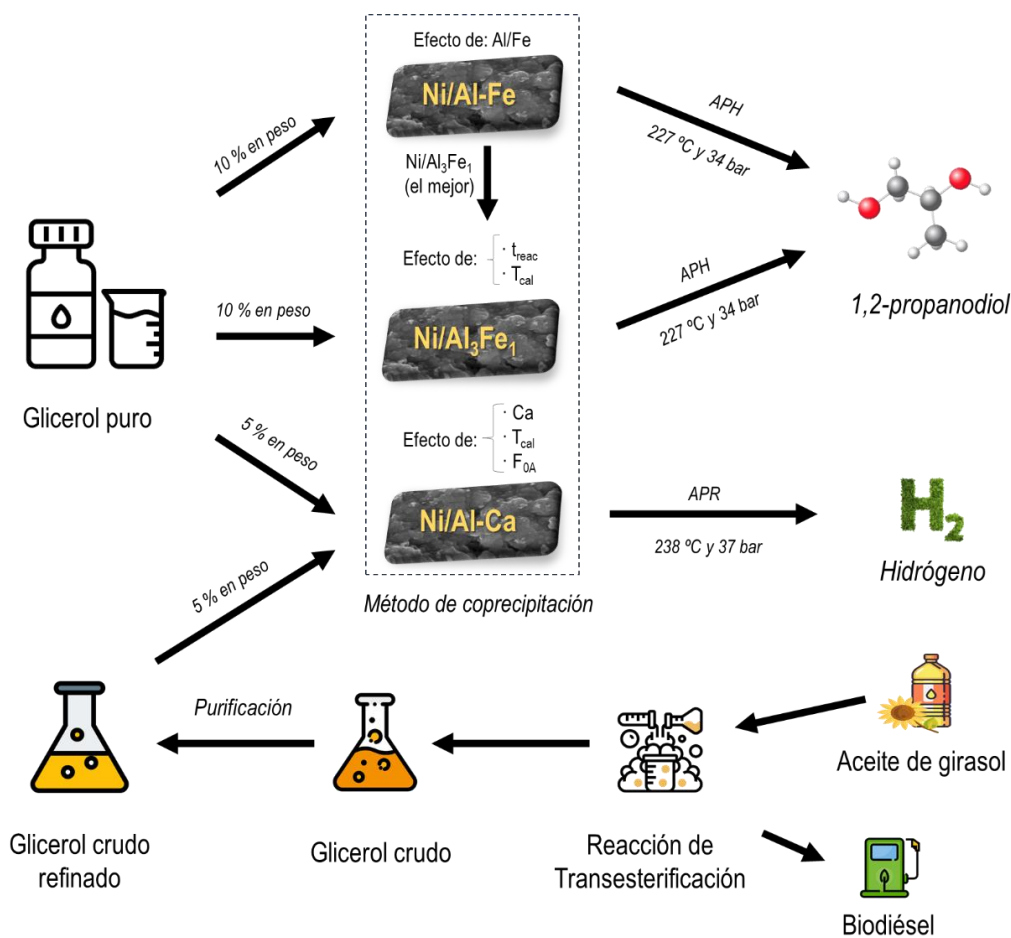


Figura 5.2. Diagrama general de la conversión de glicerol a productos de valor añadido. FOA = tipo de alimentación, T_{cal} = temperatura de calcinación y t_{reac} = tiempo de reacción.

Es de gran importancia en este trabajo, la caracterización de los catalizadores antes y después de utilizarlos en los procesos en fase acuosa a presión (APH o APR) para conocer en detalle sus propiedades fisicoquímicas y cómo influye cada variable estudiada en ellas y, por ende, en su comportamiento catalítico. Cabe destacar que cada técnica de análisis informa sobre una característica particular del catalizador y, por tanto, es necesaria la combinación de varias técnicas para obtener una información detallada del sólido.

5.2 Conclusiones

En este apartado se exponen las conclusiones más relevantes extraídas de cada estudio específico.

5.2.1 Efecto de la cantidad de Fe (relación molar Al/Fe) en los catalizadores Ni/Al-Fe durante el APH de glicerol sin aporte externo de H₂

Los resultados obtenidos de los ensayos realizados para el estudio de la influencia de la relación molar Al/Fe sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y durante el APH de glicerol conllevan a las siguientes conclusiones:

En los catalizadores frescos, el aumento de la cantidad de Fe o lo que es lo mismo, la reducción de la relación molar Al/Fe:

- Causa una disminución en la superficie específica de 231 a 61 m²/g, pero incrementa el diámetro de poro de 3,3 a 7,4 nm. Sin embargo, se obtuvo los mayores valores de volumen de poro con los catalizadores con soportes de óxidos mixtos (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ y Ni/Al₁Fe₃).
- Disminuye notablemente tanto la acidez total de 892 a 152 μmol NH₃/g como la cantidad relativa de los centros de ácidos fuertes de 53 a 7 %.

Durante la actividad catalítica:

- Los catalizadores con soportes mixtos presentan los mejores resultados catalíticos, mayor conversión de glicerol y selectividad de carbono a 1,2-PDO, obteniendo el siguiente orden: Ni/Al₃Fe₁ > Ni/Al₁Fe₁ > Ni/Al₁Fe₃ > Ni/Al > Ni/Fe. Por tanto, el catalizador Ni/Al₃Fe₁ es el mejor de todos, obteniendo el 1,2-PDO como el producto líquido mayoritario con una selectividad de carbono de 71 %.
- Se identifica la presencia de la fase FeNi₃ en los catalizadores, que podría favorecer la valorización de glicerol a productos líquidos y, además, la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO (ruta 1).

En los catalizadores usados:

- Disminuye la superficie específica después del uso, siendo el catalizador Ni/Al₃Fe₁, el que menos se reduce, y el catalizador Ni/Fe, el que más.
- El incremento del contenido de Fe disminuye el contenido de boehmita en el catalizador y aumenta el tamaño de cristalita del metal, siendo el catalizador Ni/Al₃Fe₁, el que presenta una cristalita de menor tamaño.

5.2.2 Estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante el APH de glicerol sin adición externa de H₂

Del estudio de la estabilidad/reutilización del catalizador Ni/Al₃Fe₁ se concluye lo siguiente:

Durante la estabilización del sistema con H₂O:

- Ocurre la formación de la fase de boehmita. Además, se identifica en todas las muestras usadas.
- Se produce únicamente la lixiviación de Al, que puede estar relacionada con la formación de la fase de boehmita.

Durante la actividad catalítica:

- Se mantiene la actividad catalítica durante 9 h de reacción más o menos invariable, lo que implica que el catalizador Ni/Al₃Fe₁ es estable en las condiciones de operación. Asimismo, el 1,2-PDO es el producto mayoritario (ruta 1).
- Se va incrementando la ruta 2 con el aumento del tiempo de reacción, a partir de las 6 h de reacción, obteniendo un incremento en la selectividad de carbono a etilenglicol y una disminución en la selectividad de carbono a acetol.
- Se produce lixiviación de los metales durante el APH de glicerol, siendo el Fe el que más se lixivia y Al el que menos.

En los catalizadores usados:

- Casi no se modifica el valor de la superficie específica (~ 210 m²/g) entre las muestras usadas a los diferentes tiempos de reacción, al igual que el tamaño de cristalita de FeNi₃.

5.2.3 Influencia de la temperatura de calcinación en el catalizador Ni/Al₃Fe₁ durante el APH de glicerol sin adicionar H₂ externo

En los catalizadores frescos, con el incremento de la temperatura de calcinación se concluye que:

- Las propiedades de los catalizadores calcinados a 500 y 625 °C son similares, mientras que el catalizador calcinado a 750 °C muestra una variación muy significativa.
- Disminuye la superficie específica de 233 a 82 m²/g, pero aumenta el diámetro de poro de 3,3 a 7,4 nm. Sin embargo, se obtiene el valor máximo de volumen de poro con el catalizador calcinado a 625 °C (Ni/Al₃Fe₁-625).
- Favorece la cristalinidad del catalizador.
- Disminuye la proporción de las especies fácilmente reducibles (α -NiO y β -NiO), mientras aumenta el contenido relativo de las especies γ -NiO.
- Aumenta la formación de espinelas (NiAl₂O₄ y FeAl₂O₄) que son especies que se reducen a altas temperaturas.
- El catalizador calcinado a 625 °C muestra un máximo de acidez total. Sin embargo, aumenta ligeramente la cantidad relativa de los centros ácidos débiles-moderados de 37 a 42 % al incrementarse la temperatura de calcinación.

Durante la actividad catalítica:

- Un incremento en la temperatura de calcinación de 500 a 625 °C casi no modifica la actividad catalítica pero sí un aumento de 625 a 750 °C cambia el comportamiento catalítico del catalizador a peores resultados. También, en este caso, el 1,2-PDO es el producto mayoritario.
- Se favorece principalmente la ruta 1 (para la producción de 1,2-PDO) a temperaturas de calcinación por debajo de 625 °C, y por encima de 750 °C se promueve la ruta 2 (para la producción de etilenglicol). Además, el aumento de la temperatura de reducción en el catalizador calcinado a la mayor temperatura estudiada (750 °C) incrementa la producción de etilenglicol.
- Se produce lixiviación de los metales durante el APH de glicerol, siendo el Fe el que más se lixivia y Al el que menos. Sin embargo, el incremento de la temperatura de calcinación disminuye notablemente la lixiviación de los metales y, por tanto, fomenta la estabilidad del catalizador.
- Finalmente, se selecciona el catalizador calcinado a 625 °C como el más adecuado debido a que presenta buenos resultados catalíticos y, además, se lixivia menos que el calcinado a 500 °C.

En los catalizadores usados:

- Se reduce la superficie específica después del uso, siendo más acusada esta disminución en las muestras calcinadas a 750 °C.
- El incremento de la temperatura de calcinación disminuye el contenido de boehmita en el catalizador y aumenta el tamaño de cristalita de FeNi_3 . Sin embargo, el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Fe}_1$ -625, calcinado a la temperatura intermedia, presenta el menor tamaño de cristalita de FeNi_3 . A su vez, el aumento de la temperatura de reducción en la muestra calcinada a 750 °C ($\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Fe}_1$ -750) disminuye la formación de boehmita y aumenta el tamaño de cristalita de FeNi_3 .

5.2.4 Efecto de la adición de Ca en los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol (puro o crudo refinado)

En los catalizadores frescos, la adición de Ca en los catalizadores Ni/Al:

- Disminuye la superficie específica.
- Favorece el contenido relativo de las especies α -NiO y disminuye el de las especies γ -NiO. Por ende, se promueve la reducción del catalizador.
- Reduce la acidez total y, asimismo, disminuye la cantidad relativa de los centros ácidos débiles-moderados. Sin embargo, incrementa la basicidad total.

Durante la actividad catalítica, la incorporación de Ca en los catalizadores Ni/Al:

- Incrementan la composición de H₂ en los gases y la relación H₂/CO₂, además de favorecer el rendimiento a H₂ independientemente del tipo de glicerol usado como alimentación.

En los catalizadores usados:

- Aumenta el tamaño de cristalita de Ni con la adición de Ca, especialmente cuando se usa el glicerol puro como alimentación. No se observa una influencia en la formación de la fase de boehmita con la incorporación de Ca.
- Cuando se usa glicerol puro como alimentación, incrementa ligeramente la superficie específica de los catalizadores con Ca con respecto a los catalizadores frescos, pero disminuye en los catalizadores de Ni/Al.
- Cuando se alimenta glicerol crudo refinado, disminuye la superficie específica en todos los catalizadores Ni/Al-Ca estudiados (con y sin Ca) respecto a los valores que presentan los catalizadores frescos.
- Se identifica la fase CaCO₃ en los catalizadores con contenido de Ca.

5.2.5 Influencia de la temperatura de calcinación en los catalizadores Ni/Al-Ca durante el APR de glicerol (puro o crudo refinado)

En los catalizadores frescos, el incremento de la temperatura de calcinación:

- Reduce la superficie específica y aumenta tanto el diámetro como el volumen de los poros.
- Incrementa la cristalinidad de los catalizadores.
- Disminuye el contenido relativo de las especies α -NiO y aumenta el de las especies γ -NiO, dificultando la reducción del catalizador.
- Decrece tanto la acidez total como la basicidad total.

Durante la actividad catalítica, el aumento de la temperatura de calcinación:

- Aumenta la composición de H₂ en los gases, además de incrementar la relación H₂/CO₂.
- Favorece la actividad catalítica y el rendimiento a H₂ en los catalizadores con Ca, independiente de la alimentación.

En los catalizadores usados:

- Aumenta el tamaño de cristalita de Ni con el incremento de la temperatura de calcinación. En todos los casos aparece la formación de la fase de boehmita.
- Se obtiene mayor disminución en los valores de la superficie específica de los catalizadores con respecto a los catalizadores frescos cuando se incrementa la temperatura de calcinación.

5.2.6 Conclusión general

En el estudio de la producción de 1,2-PDO por el proceso APH, se comprobó que la sinergia Ni-Al-Fe favorece la actividad catalítica, siendo el 1,2-PDO, el producto líquido con mayor selectividad de carbono (ruta 1 favorecida). La presencia de la fase FeNi₃ se

cree que tiene un papel fundamental en la producción de 1,2-PDO. El catalizador Ni/Al₃Fe₁ mantiene su actividad durante al menos 9 h y al incrementar el tiempo de reacción por encima de 6 h se empieza a ver favorecida la ruta 2 hacia la producción de etilenglicol. A su vez, se observó que el incremento de la temperatura de calcinación de 500 hasta 625 °C mejoraba la estabilidad del catalizador en términos de lixiviación sin modificar los resultados de actividad catalítica pero un incremento de la temperatura a 750 °C facilitó aún más la disminución de lixiviación, pero con un descenso en tanto la actividad catalítica como en el rendimiento a 1,2-PDO. Por tanto, el catalizador Ni/Al₃Fe₁-625 que contiene una relación molar de Al/Fe igual a 3/1 y calcinado a 625 °C es seleccionado como el más adecuado para la producción de 1,2-PDO mediante la hidrogenólisis de glicerol con H₂ generado in situ mediante APR debido a su buena actividad catalítica (conversión de glicerol = ~ 53 % y selectividad de carbono a 1,2-PDO = ~ 67 %) y una estabilidad considerable.

En relación con el desarrollo de la producción de H₂ mediante el APR, se ha concluido que independiente del tipo de alimentación, la incorporación de calcio favoreció el rendimiento a H₂ debido al incremento de la basicidad del catalizador y reducción de su acidez. Asimismo, el aumento de la temperatura de calcinación fue beneficioso para la actividad catalítica con los catalizadores con contenido Ca, obteniendo también mayor rendimiento a H₂. Se obtuvieron los mejores resultados catalíticos utilizando el catalizador Ni/AlCa-675 (con una relación molar de Ca/Al de 7,5 % y calcinado a 675 °C) y el glicerol crudo refinado como alimentación (conversión de glicerol = ~ 59 % y rendimiento a H₂ = ~ 188 mg H₂/mol C alimentado). El uso de glicerol crudo refinado implica un paso significativo en el desarrollo de la economía de biodiésel, al utilizar un glicerol más próximo al subproducto industrial.

En conclusión, fundamentalmente el tamaño de cristalita del metal, la superficie específica, así como las propiedades ácido-base del catalizador relacionados con la temperatura de calcinación y promotores, son variables claves en el desarrollo del catalizador que determinan su comportamiento catalítico en unas condiciones específicas y en un proceso determinado con una alimentación tipo. Por consiguiente, dichas variables pueden influir en la producción de 1,2-PDO o hidrógeno.

La conversión de glicerol a 1,2-PDO e hidrógeno mediante los procesos en fase acuosa de hidrogenólisis sin adición externa de H₂ y reformado utilizando los catalizadores Ni/Al₃Fe₁-625 y Ni/AlCa-675, respectivamente, son métodos prometedores que impulsan el incremento de la economía de biodiésel.

Chapter 6

Summary, objectives, and conclusions

INDEX OF CONTENT

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | Summary | 171 |
| 6.2 | Objectives | 176 |
| 6.3 | Conclusions | 178 |
| 6.3.1 | Effect of the amount of Fe (molar ratio of Al/Fe) on the Ni/Al-Fe catalysts during the APH of glycerol without external H ₂ addition | 178 |
| 6.3.2 | Study of the stability/reuse of the Ni/Al ₃ Fe ₁ catalyst during the APH of glycerol without external H ₂ addition | 178 |
| 6.3.3 | Influence of calcination temperature on the Ni/Al ₃ Fe ₁ catalyst during the APH of glycerol without external H ₂ addition | 179 |
| 6.3.4 | Effect of Ca addition on Ni/Al-Ca catalysts during APR of glycerol (pure or refined crude) | 180 |
| 6.3.5 | Influence of calcination temperature on Ni/Al-Ca catalysts during APR of glycerol (pure or refined crude) | 181 |
| 6.3.6 | General conclusion | 181 |

6 Summary, objectives, and conclusions

This chapter describes the summary, objectives, and conclusions corresponding to each section of the results and discussion chapter. Finally, it includes a general conclusion of the work.

6.1 Summary

The present work has been developed in the Thermochemical Processes Group (GPT, *Grupo de Procesos Termoquímicos*), which belongs to the Aragon Institute of Engineering Research (I3A, *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón*) of the *Universidad de Zaragoza*. This work has been carried out as part of two research projects: (1) “Advances towards glycerol pressure aqueous processing commercialization (PAP)” (project reference CTQ2017-86893-R) and (2) “Glycerol and municipal solid wastes to sustainable aviation fuel” (project reference PID2020-114985RB-100), funded by the Spanish State Research Agency.

This research appears from the need to find alternatives for the valorization of glycerol produced from biodiesel fabrication since, for every 10 tons of biodiesel, 1 ton of glycerol is obtained (10 % by weight). Therefore, a large surplus of glycerol (byproduct) is generated due to the increase in this biofuel production, which could negatively affect its economy. In this context, the fabrication of value-added products such as 1,2-propanediol (1,2-PDO) or hydrogen from glycerol could be a promising method to reduce environmental problems derived from the use of fossil fuels, contributing to the expansion and economic viability of the biorefinery.

The aqueous phase reforming (APR) and the aqueous phase hydrogenolysis with H₂ generated in situ by APR (hereinafter called only APH) processes have been selected to produce H₂ and 1,2-PDO, respectively. Both processes perform at moderate pressures of around 35 bar and relatively low temperatures of around 227 °C, allowing the production of gases and liquids from glycerol.

A catalyst is required for the pressurized aqueous phase processes (such as APR or APH). Consequently, different catalysts based on Ni were synthesized by the coprecipitation method because this method provides high reproducibility, stability, and metal dispersion. All the catalysts contain 28 molar % of Ni, expressed as $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Al} + \text{M}) \times 100$, where M is the modifier/promoter. Ni-based catalysts are attractive materials for use in the APR or APH of glycerol because of their low price, good accessibility, and high activity for producing H₂ with an intrinsic capacity for C-C and C-O cleavages. The H₂ production is interesting for APR because it is the desired product. For APH, it is useful because the hydrogen generated in situ participates in the hydrogenation reactions, increasing the yield to 1,2-PDO. However, one of the drawbacks of using these catalysts in the pressurized aqueous phase processes is the loss of their stability due to metal leaching, phase transformations (such as the formation of the boehmite phase), and the sintering of the metal-active.

In APH, it is necessary to use bifunctional catalysts capable of selectively promoting the transformation of glycerol into 1,2-PDO through simultaneous C-O and C-H cleavages with the proper balance between the metal sites and the catalyst acidity. Figure 6.1 shows possible pathways for the liquid production from glycerol through pressurized aqueous phase processes (PAP). During the APH of glycerol, the acid sites favor the dehydration of glycerol to acetol. In contrast, in the metal sites occur the hydrogenation of acetol to 1,2-PDO using the H₂ in situ generated (route 1). In addition, a secondary route takes place, in which ethylene glycol is the main product which is obtained through the dehydrogenation of glycerol to glyceraldehyde and subsequent decarbonylation of this intermediate (route 2). The ethylene glycol can react to produce other compounds such as ethanol and methanol. Methanol could be produced from ethylene glycol via dehydrogenation/decarbonylation reactions or ethanol would be formed via dehydration/hydrogenation reactions of ethylene glycol.

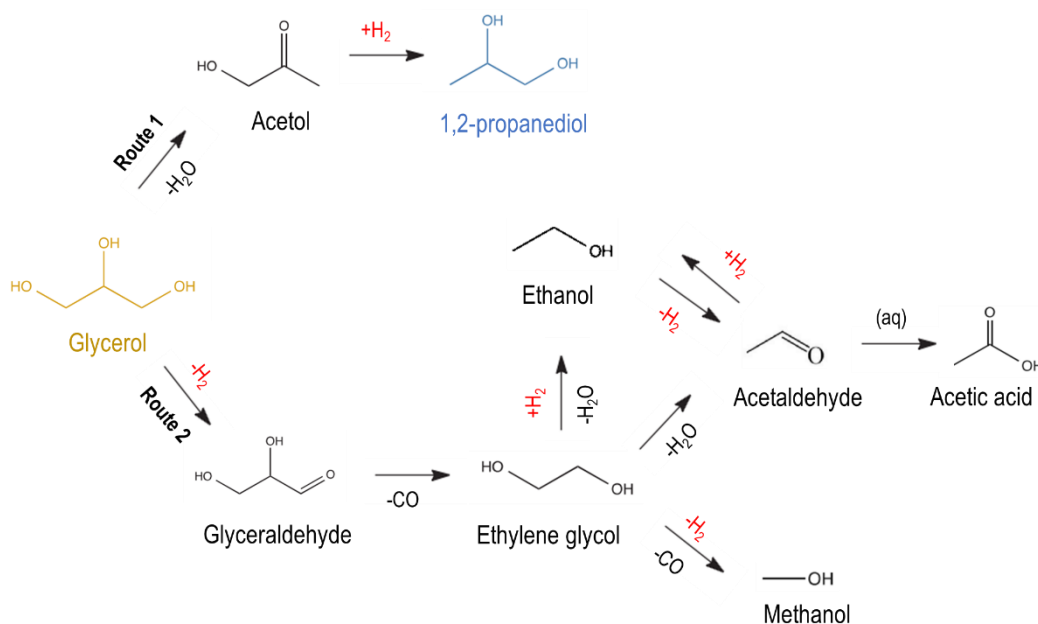


Figure 6.1. Possible pathways for the liquid production from glycerol through the PAP.

The conversion of glycerol into H₂ through APR requires a catalyst with the ability to selectively favor reforming (C-C bond scission followed by the water-gas-shift (WGS), reactions 6.1 and 6.2) reaction, which is more effective with neutral or basic supports due to the acid support promotes the alkanes production (C-C cleavage followed by hydrogenation). In an ideal APR of glycerol (reaction 6.3), seven moles of H₂ and three moles of CO₂ are generated per mole of glycerol. However, the main reactions can be accompanied by secondary reactions (such as methanation and/or Fischer-Tropsch) that generate alkanes because the APR operates at low temperatures and moderate pressures, producing more alkanes depending on the type of catalyst used.

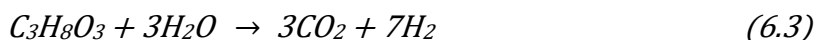
Decomposition of glycerol to H₂ and CO (C-C bond scission):



WGS:



Ideal APR of glycerol:



With this background, the series of Ni/Al-Fe and Ni/Al-Ca (Ni/Al and Ni/AlCa) catalysts have been selected to develop the production of 1,2-PDO and hydrogen, respectively. Alumina is considered an acid-neutral support that provides a high specific surface area, but under APH or APR reaction conditions, and in contact with H₂O at certain values of temperature and pressure, it undergoes a transformation towards boehmite. Fe₂O₃ is active for glycerol dehydration and H₂ transfer; while CaO provides basicity to the catalyst and that promotes the H₂ production.

In the present work, the cited catalysts have been synthesized by the coprecipitation method. In general, the method consists of the preparation of an initial solution of 600 mL of milli-Q water with the appropriate amount of the corresponding nitrates of aluminum, nickel, iron, and calcium that are used as metal precursors, depending on the case study, and maintaining constant 28 molar % of Ni. Subsequently, the dissolution is heated to 40 °C with constant stirring and maintained at that temperature throughout the coprecipitation process. Then, the precipitant (NH₄OH) is added slowly (drop by drop) until the final precipitation pH value is reached (pH = 7.8). The precipitate obtained in each synthesis is filtered under a vacuum and washed with 400 mL of milli-Q water at 40 °C when the Ni/Al_xFe_y and Ni/Al catalysts are prepared. Nevertheless, in the case of preparing the catalysts with Ca (Ni/AlCa), the precipitate is neither filtered nor washed. Next, they are dried overnight in an oven at 70 °C (Ni/AlCa catalysts) or 105 °C (Ni/Al-Fe and Ni/Al catalysts), obtaining the catalyst-hydrated precursor. The catalyst-hydrated precursors are calcined at the determined final calcination temperature (heating rate: 1 °C/min) for 3 h in a furnace. Finally, the calcined samples are sieved to a mesh size of 160 – 315 μm.

All the fresh catalysts were characterized by several techniques, including ICP-OES, XRD, N₂-physisorption, H₂-TPR, NH₃-TPD, and FESEM. Furthermore, for the H₂ production case study, the CO₂-TPD technique has been additionally studied.

The catalytic tests were performed in a small laboratory-scale continuous feeding unit, which mainly consists of a stainless-steel fixed bed reactor (inner diameter = 9 mm) and a micrometric valve that regulates the pressure system. The same amount of catalyst (2 g) and inert sand (5 g) was used in all the experiments, where the mesh size of the sand was the same as the catalyst (160 – 315 μm). The mixture of the solids was placed into the reactor between quartz wool supports.

The gas products obtained after the reaction were analyzed and quantified online using a Micro-GC, utilizing N₂ as an internal standard. However, the liquid products collected in the condensers were analyzed offline using a GC-FID, employing 1-butanol as the internal standard. The total organic carbon (TOC) of the liquid samples (feed

solution and products) was quantified using a TOC analyzer and GC-MS was employed for identification of the liquid products.

The APH of glycerol over the Ni/Al-Fe catalysts was studied. These catalysts have been prepared by changing the molar ratio of Al/Fe (1/0, 3/1, 1/1, 1/3, and 0/1), and the samples were named Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃, and Ni/Fe, respectively. Therefore, the effect of the molar ratio of Al/Fe on the physicochemical properties of the Ni/Al-Fe catalysts and during the APH of glycerol was analyzed. The spent catalysts were also characterized by different techniques (N₂-physisorption, XRD, FESEM, STEM, and ultimate analysis (CHN)). The tests were carried out at 227 °C and 34 absolute bar for 3 h, using an aqueous solution of 10 wt.% of pure glycerol with a total flow rate of 1 mL/min. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst with a molar ratio of Al/Fe of 3/1 showed the best catalytic results, obtaining 1,2-PDO as the liquid product with the highest carbon selectivity.

Consequently, the stability/reusability of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst was examined by testing experiments at different reaction times. The tests were performed at the same pressure, temperature, and feeding conditions mentioned above, but in this case, for 1 h or 3 cycles of 3 h/cycle (9 h in total of reaction with the same batch of fixed bed). Likewise, an experiment was carried out using only the water used for the stabilization of the system to study the influence of the water on the physicochemical characteristics of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. Then, the used catalysts were also characterized by several techniques, as mentioned above. In addition, the water and liquid products obtained after the APH of glycerol were analyzed by ICP-OES in order to study the possible leaching of metals.

Furthermore, the effect of calcination temperature on the physicochemical properties of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst and during the APH of glycerol was evaluated. The experiments were conducted at the same operating conditions cited above and the spent catalysts were characterized by the same techniques described above, additionally including the TGA technique. This last technique estimates the formation of boehmite.

Finally, the APR of glycerol over Ni/Al-Ca catalysts was examined and several variables were analyzed. These catalysts were prepared by modifying the molar ratio of Ca/Al (0 and 7.5%), studying the influence of the addition of Ca on the Ni/Al catalyst. Besides, the effect of calcination temperature on the physicochemical properties of the Ni/Al-Ca catalysts and during the APR of glycerol was investigated. In this process, as the objective was to maximize the production of H₂, the experiments were carried out at 238 °C and 37 absolute bar for 3 h, using an aqueous solution of 5 wt.% of glycerol (pure or refined crude obtained from biodiesel production on a laboratory scale) with a total flow rate of 1 mL/min. Moreover, the effect of the feedstock on H₂ production was evaluated. The used catalysts were characterized by different techniques (XRD, N₂-physisorption y FESEM).

Figure 6.2 exhibits the general diagram followed for the glycerol conversion into value-added products such as 1,2-PDO or hydrogen through the APH or APR of glycerol, respectively.

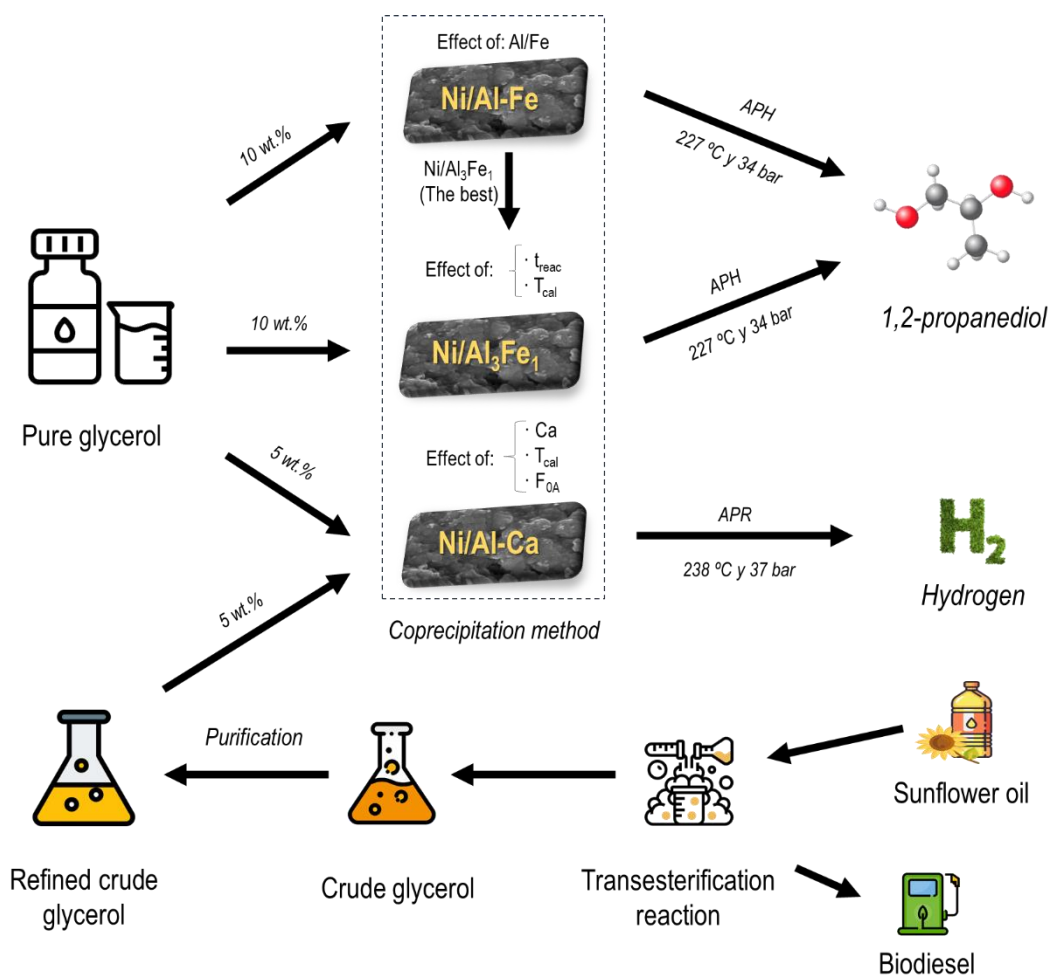


Figure 6.2. General diagram of the glycerol conversion into value-added products. F_{OA} = type of feedstock, T_{cal} = calcination temperature, and t_{reac} = reaction time.

In this work, the characterization of both fresh and spent catalysts is very important to understand in detail their physicochemical properties and the influence of each variable studied on their characteristic and catalytic activity. It should be noted that each analysis technique reports on a particular characteristic of the catalyst. Therefore, the combination of several techniques is necessary to obtain detailed information about the solid.

6.2 Objectives

The general objective of this work is the development of stable catalysts for the pressurized aqueous processing (APH and/or APR) of glycerol as well as selective towards the production of 1,2-PDO and/or H₂. Prior to the preparation of the catalysts, extensive research is carried out in the existing literature in order to know the best catalytic system (types of catalysts and the adequate preparation method) for the processes. Then, innovations on the selected catalytic system are proposed. The cost of the metals, the stability of the catalyst, and as well as its catalytic performance, among other aspects, are important criteria to consider for the selection. After that, the present work focuses on the synthesis of different series of catalysts (Ni/Al-Fe and Ni/Al-Ca) for use in PAP of glycerol in a continuous system, which is useful for industrial production.

To achieve the general objective, the following partial objectives have been established:

- Study the influence of the addition of Fe or Ca to Ni/Al catalysts, both on the physicochemical properties of the catalysts and the PAP.
- Analyze the effect of calcination during the synthesis of the catalysts and understand its influence on both physicochemical properties and the selectivity toward the desired products.
- Evaluate the stability/reuse of a catalyst.
- Comprehend the differences between pure glycerol and glycerol derived from biodiesel as feed.

To the best of our knowledge, the properties and the performance of these catalysts for both the APH and/or APR of glycerol have not yet been investigated. However, the introduction of Fe or Ca in the Ni/Al₂O₃ catalysts has been studied in other processes, such as vapor phase reforming of ethanol or glycerol and hydrogenation of CO, among others.

This work has been structured into 6 chapters, and its respective consulted references appear at the end of each. The development of the partial objectives constitutes the main part of this report.

The first chapter exposes the introduction and objectives; then, chapter 2 details the state of the art of this work, including the concept of biorefinery, the production of biodiesel, the valorization and purification of glycerol as well as the aqueous phase processes used for the conversion of glycerol into 1,2-PDO and/or H₂.

Chapter 3 describes the experimental methodology followed for the preparation and characterization of the catalysts, the production and purification of glycerol (biodiesel by-product) at a laboratory-scale, and the description of the experimental installation and the performance of the PAP of glycerol experiments.

Chapter 4 includes all the results and discussion of the development of the PAP of glycerol studied in this work (APH without H₂ and APR) using the different series of catalysts. Besides, the characterization results of both the fresh and spent catalysts are detailed.

Chapter 5 presents the summary and conclusions of the work carried out in blocks based on the partial objectives. In addition, it includes the general conclusion.

To comply with one of the minimum requirements established by the University of Zaragoza to qualify for the degree of Doctor of Philosophy with International Mention, this chapter describes the summary, objectives, and conclusions of the work translated into English. Furthermore, this work contains the collaboration between the Catalytic Processes and Materials Group at the University of Twente to deepen the understanding of different preparation methods and characterization techniques of the catalysts.

6.3 Conclusions

In this section, the most relevant conclusions from each specific study are presented.

6.3.1 Effect of the amount of Fe (molar ratio of Al/Fe) on the Ni/Al-Fe catalysts during the APH of glycerol without external H₂ addition

The results obtained from the tests performed to study the influence of the molar ratio of Al/Fe on both the physicochemical properties of the catalysts and during the APH of glycerol lead to the following conclusions:

In fresh catalysts, the increase in the amount of Fe or what is the same meaning, the reduction of the molar ratio of Al/Fe:

- Causes a decrease in the specific surface area from 231 to 61 m²/g but increases the pore diameter from 3.3 to 7.4 nm. However, the highest pore volume values were obtained with the catalysts with mixed oxide supports (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁, and Ni/Al₁Fe₃).
- It significantly diminishes both the total acidity from 892 to 152 μmol NH₃/g and the relative amount of strong acid sites from 53 to 7%.

During the catalytic activity:

- Catalysts with mixed supports present the best catalytic results, greater glycerol conversion, and carbon selectivity to 1,2-PDO, obtaining the following order: Ni/Al₃Fe₁ > Ni/Al₁Fe₁ > Ni/Al₁Fe₃ > Ni/Al > Ni/Fe. Therefore, the Ni/Al₃Fe₁ catalyst is the best, obtaining 1,2-PDO as the majority liquid product with the highest carbon selectivity (71%).
- The presence of the FeNi₃ phase in the catalysts is identified, which could favor the valorization of glycerol to liquid products and the hydrogenation of acetol to 1,2-PDO (route 1).

In the spent catalysts:

- The specific surface area decreases after use, where the Ni/Al₃Fe₁ catalyst shows the least reduction, and the Ni/Fe catalyst exhibits the highest decrease.
- The increase in the Fe content decreases the boehmite content in the catalyst but increases the crystallite size of the metal, being the Ni/Al₃Fe₁ catalyst with the smallest crystallite size.

6.3.2 Study of the stability/reuse of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst during the APH of glycerol without external H₂ addition

From the study of the stability/reuse of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst, the following is concluded:

During the system stabilization with H₂O:

- The formation of the boehmite phase occurs. In addition, it appeared in all the spent samples.

- Only Al leaching happens, which may be related to the formation of the boehmite phase.

During the catalytic activity:

- The catalytic activity is maintained unchanged during 9 hours of reaction, which indicates that the Ni/Al₃Fe₁ catalyst is stable under the operating conditions. Besides, 1,2-PDO is the majority product (route 1).
- Route 2 increases with increasing reaction time, starting at 6 h of reaction, obtaining an increase in carbon selectivity to ethylene glycol and a decrease in carbon selectivity to acetol.
- Metal leaching occurs during the APH of glycerol, with Fe being the most leached and Al the least.

In the used catalysts:

- The value of the specific surface area (~ 210 m²/g) is almost unchanged between the used samples as well as the FeNi₃ crystallite size.

6.3.3 Influence of calcination temperature on the Ni/Al₃Fe₁ catalyst during the APH of glycerol without external H₂ addition

In fresh catalysts, with an increase in calcination temperature, it is concluded that:

- The properties of the catalysts calcined at 500 and 625 °C are similar, while the catalyst calcined at 750 °C shows a very significant variation.
- The specific surface area decreases from 233 to 82 m²/g, but the pore diameter increases from 3.3 to 7.4 nm. However, the maximum pore volume value is obtained with the catalyst calcined at 625 °C (Ni/Al₃Fe₁-625).
- The crystallinity of the catalyst improves.
- The proportion of the easily reducible species (α -NiO and β -NiO) decreases while the relative content of the γ -NiO species increases.
- The formation of spinels (NiAl₂O₄ and FeAl₂O₄) increases, which are species that are reduced at high temperatures.
- The catalyst calcined at 625 °C shows a maximum of total acidity. However, the relative amount of low-moderate acid sites slightly increases from 37 to 42 % with the increase in the calcination temperature.

During the catalytic activity:

- Increasing the calcination temperature from 500 to 625 °C almost does not modify the catalytic activity, but an increase from 625 to 750 °C changes the catalytic behavior of the catalyst to worse results. Likewise, in this case, 1,2-PDO is the majority product.
- Route 1 (for 1,2-PDO production) is mainly favored at calcination temperatures below 625 °C, while above 750 °C route 2 (for ethylene glycol production) is promoted. Furthermore, increasing the reduction temperature in the calcined catalyst at the highest temperature studied (750 °C) increases the production of ethylene glycol.

- Metal leaching happens during the APH of glycerol, with Fe being the most leached and Al the least. However, increasing the calcination temperature decreases the metal leaching and, therefore, enhances the stability of the catalyst.
- Finally, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst is selected as the best because it presents good catalytic results and, in addition, experiences less metal leaching than Ni/Al₃Fe₁-500.

In the spent catalysts:

- The specific surface area is diminished after use, especially with the Ni/Al₃Fe₁-750.
- The increase in calcination temperature decreases the boehmite content in the catalyst and increases the FeNi₃ crystallite size. However, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst, calcined at the intermediate temperature, has the smallest size of the FeNi₃ crystallite. Moreover, increasing the reduction temperature in the sample calcined at 750 °C (Ni/Al₃Fe₁-750) decreases the formation of boehmite and increases the FeNi₃ crystallite size.

6.3.4 Effect of Ca addition on Ni/Al-Ca catalysts during APR of glycerol (pure or refined crude)

In fresh catalysts, the addition of Ca to Ni/Al catalysts:

- Decreases the specific surface.
- Favors the relative content of the α -NiO species and diminishes the proportion of the γ -NiO species. Therefore, the reduction of the catalyst is promoted.
- Reduces the total acidity as well as the relative amount of weak-moderate acid sites. However, it increases the total basicity.

During the catalytic activity, the incorporation of Ca into the Ni/Al catalysts:

- Increases the composition of H₂ in the gases and the H₂/CO₂ ratio. In addition, it favors the H₂ yield regardless of the type of glycerol used as feed.

In the used catalysts:

- Ni crystallite size increases with the addition of Ca, mainly when pure glycerol is used as feed. No influence is observed on the formation of the boehmite phase with the incorporation of Ca.
- When pure glycerol is used as feed, the specific surface area of the catalysts with Ca slightly increases in comparison with the fresh catalysts, but it decreases in the Ni/Al catalysts.
- When refined crude glycerol is fed, the specific surface area decreases in all the Ni/Al-Ca catalysts studied (with and without Ca) in comparison with the fresh catalysts.
- In the catalysts with Ca, the CaCO₃ phase is identified.

6.3.5 Influence of calcination temperature on Ni/Al-Ca catalysts during APR of glycerol (pure or refined crude)

In fresh catalysts, the increase in calcination temperature:

- Decreases the specific surface area and increases both the diameter and volume of the pores.
- Increases the crystallinity of the catalysts.
- The relative content of the α -NiO species decreases while the proportion of γ -NiO species increases, obtaining a catalyst that is difficult to reduce.
- Both total acidity and total basicity decrease.

During the catalytic activity, the increase in the calcination temperature:

- Increases both the composition of H₂ in gases and H₂/CO₂ ratio.
- Regardless of the feedstock, it enhances both the catalytic activity and H₂ yield using the catalysts with Ca.

In the spent catalysts:

- The Ni crystallite size increases with the increase in the calcination temperature. In all cases, the formation of the boehmite phase appears.
- When the calcination temperature is increased, a greater decrease in the specific surface values of the catalysts is obtained in comparison with the fresh catalysts.

6.3.6 General conclusion

For the study of the 1,2-PDO production by the APH process, it was determined that the Ni-Al-Fe synergy favors the catalytic activity, 1,2-PDO being the liquid product with the highest carbon selectivity (route 1). The FeNi₃ phase can play a significant role in the 1,2-PDO production. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst maintains its activity for at least 9 h, and by increasing the reaction time above 6 h, route 2 towards the production of ethylene glycol begins to be favored. Moreover, it was observed that increasing the calcination temperature from 500 to 625 °C improved the stability of the catalyst in terms of metal leaching unchanging the catalytic activity results, but an increase in the temperature to 750 °C further facilitated the reduction in leaching with a decrease in both the catalytic activity and 1,2-PDO yield. Therefore, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst (with a molar ratio of Al/Fe of 3/1 and calcined at 625 °C) is selected as the best to produce 1,2-PDO through the hydrogenolysis of glycerol with H₂ generated in situ by APR due to its good catalytic activity (glycerol conversion = ~ 53 % and carbon selectivity to 1,2-PDO = ~ 67 %) and considerable stability.

For the development of H₂ production through the APR process, it has been concluded that regardless of the type of feed, the incorporation of calcium favored the H₂ yield due to the increase in the basicity of the catalyst and reduction of its acidity. Furthermore, the increase in the calcination temperature was beneficial for the catalytic activity over the catalysts with Ca content, also obtaining higher H₂ yield. The best catalytic results were achieved using Ni/AlCa-675 catalyst (with a molar ratio of Ca/Al

of 7.5 % and calcined at 675 °C) and refined crude glycerol as feed (glycerol conversion = ~ 59 % and H₂ yield = ~ 188 mg H₂/mol C fed). The use of refined crude glycerol indicates a significant step in the development of the biodiesel economy by using glycerol similar to the industrial by-product.

In conclusion, mainly the crystallite size of the metal, the specific surface area, as well as the acid-base properties of the catalyst related to the calcination temperature and promoters are key variables in the development of the catalyst that determine its catalytic behavior under specific conditions and in a determined process with a typical feed. Consequently, these variables can influence the production of 1,2-PDO or hydrogen.

The conversion of glycerol into 1,2-PDO and hydrogen by the aqueous phase processes of hydrogenolysis without external addition of H₂ and reforming using the catalysts Ni/Al₃Fe₁-625 and Ni/AlCa-675, respectively, are promising methods that improve the biodiesel economy.

Anexos

Normativa requerida para presentar una Tesis Doctoral
como compendio de publicaciones

Annexes

Regulations required to submit a Ph.D. Thesis by a
compendium of publications

Normativa requerida para presentar una Tesis Doctoral como compendio de publicaciones.

Según la normativa específica para la presentación de una Tesis Doctoral como compendio de publicaciones (Artículo 20 del Reglamento, del Acuerdo de 25/06/2020 del Consejo de Gobierno de la Universidad de Zaragoza), se presentan los siguientes apartados:

- Áreas temáticas y factor de impacto de las revistas donde se ha publicado el trabajo realizado.
- Aportaciones de la doctoranda.
- Renuncia de los coautores no doctores participantes en los trabajos incluidos en esta Tesis Doctoral presentada por la modalidad de compendio de publicaciones.

A continuación, se exponen las características de las revistas en las que se han publicado los artículos que constituyen esta Tesis Doctoral. También, se indica el factor de impacto según el *Journal of Citation Reports (JCR)* correspondiente al año de publicación, y las áreas temáticas. La numeración de las publicaciones sigue el mismo orden que el indicado al comienzo de esta memoria.

- I. **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 283 (2021) 119598. Citations: 26
 - Revista: *Applied Catalysis B-Environmental*
 - Factor de impacto 2021: 24,319
 - Áreas temáticas 2021:
 - o Chemistry, physical: 6/165
 - o Engineering, chemical: 3/143
 - o Engineering, environmental: 1/54

- II. **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Study of Ni/Al-Fe Catalyst Stability in the Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol, *Catalysts*, 10 (2020) 1482. Citations: 5
 - Revista: *Catalysts*
 - Factor de impacto 2020: 4,146
 - Áreas temáticas 2020:
 - o Chemistry, physical: 67/162

- III. **R. Raso**, A. Lete, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with in situ generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: effect of the calcination temperature, *RSC Advances*, 13 (2023) 5483-5495. Citations: 3
- Revista: *RSC Advances*
 - Factor de impacto 2022*: 3,9
 - Áreas temáticas 2022*:
 - o Chemistry, multidisciplinary: 74/178
- IV. **R. Raso**, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts, *Molecules*, 28 (2023) 6695.
- Revista: *Molecules*
 - Factor de impacto 2022*: 4,6
 - Áreas temáticas 2022*:
 - o Biochemistry & molecular biology: 97/285
 - o Chemistry, multidisciplinary: 63/178

* Correspondientes al año con datos disponibles.

La contribución de la autora de la presente Tesis Doctoral en las publicaciones que forman este compendio y en las que aparece como primera autora, ha sido el trabajo experimental, análisis y tratamiento de datos, así como la redacción de los documentos. Además, los co-autores no doctores de las publicaciones que forman parte del compendio de esta Tesis Doctoral han firmado los correspondientes documentos de renuncia, los cuales han sido entregados en el momento del depósito de la presente memoria, en cumplimiento de la normativa.

Regulations required to submit a Ph.D. Thesis by a compendium of publications

According to the specific regulations for the presentation of the Doctoral Thesis by a compendium of publications (Article 20 of the Regulation, of the Agreement of 25/06/2020 of the Governing Council of the *Universidad de Zaragoza*), the following sections are presented below:

- Subject category and impact factor of the journals reported in this dissertation.
- Ph.D. student's contributions.
- Resignation to claim authority rights by contributing authors not holding a Ph.D. degree included in any of the publications of the present dissertation.

The qualities of the journals in which the articles that make up this dissertation have been published are exhibited below. Likewise, the impact factor is indicated according to the Journal of Citation Reports (JCR) corresponding to the year of publication, and the thematic areas. The numbering of the articles follows the same order as that indicated at the beginning of this dissertation.

- I. **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 283 (2021) 119598. Citations: 26
 - Journal: *Applied Catalysis B-Environmental*
 - Impact Factor 2021: 24.319
 - Subject Category 2021:
 - o Chemistry, physical: 6/165
 - o Engineering, chemical: 3/143
 - o Engineering, environmental: 1/54

- II. **R. Raso**, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Study of Ni/Al-Fe Catalyst Stability in the Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol, *Catalysts*, 10 (2020) 1482. Citations: 5
 - Journal: *Catalysts*
 - Impact Factor 2020: 4.146
 - Subject Category 2020:
 - o Chemistry, physical: 67/162

- III. **R. Raso**, A. Lete, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with in situ generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: effect of the calcination temperature, *RSC Advances*, 13 (2023) 5483-5495. Citations: 3
- Journal: *RSC Advances*
 - Impact Factor 2022*: 3.9
 - Subject Category 2022*:
 - o Chemistry, multidisciplinary: 74/178
- IV. **R. Raso**, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts, *Molecules*, 28 (2023) 6695.
- Journal: *Molecules*
 - Impact Factor 2022*: 4.6
 - Subject Category 2022*:
 - o Biochemistry & molecular biology: 97/285
 - o Chemistry, multidisciplinary: 63/178

* Corresponding to the last year with available data.

The contribution of the author of this Doctoral Thesis in the publications that make up this compendium and in which she appears as the first author, including the experimental work, analysis, and data processing, as well as the writing of the documents. Additionally, the non-doctoral co-authors of the publications that form part of the compendium of this Doctoral Thesis have signed the corresponding resignation documents, which were delivered at the time of the deposit of this dissertation, in agreement with the regulations.

Artículo I (*Article I*)

R. Raso, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 283 (2021) 119598. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119598.

“This article was published in *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 283, R. Raso, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 119598, Copyright Elsevier (2021).”
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119598>



Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition

R. Raso, L. García*, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo

Thermochemical Processes Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (ISA), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor S/N, 50018, Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

glycerol
in situ hydrogen
catalytic conversion
fixed bed reactor

ABSTRACT

The present work studied the aqueous phase hydrogenolysis (APH) of glycerol (a by-product of biodiesel manufacturing) without external hydrogen addition to produce value-added products. A series of catalysts based on 28 molar % of Ni were prepared through co-precipitation by changing the Al/Fe molar ratio. The calcined and used catalysts were characterized by several techniques (ICP-OES, N₂-physisorption, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, FESEM and STEM). This work examines the effects of the molar ratio of Al/Fe on the physicochemical characteristics of Ni/Al-Fe catalysts and during the APH of glycerol. All the catalysts showed low carbon yields to gases and high carbon yields to liquid products, mainly 1,2-propanediol, acetol and ethylene glycol. Ni/Al₃Fe₁ catalyst gave the best performance in the APH of glycerol: the highest glycerol conversion (42.31 %), carbon yield to gases (6.57 %) and carbon yield to liquids (30.45%). 1,2-propanediol was the liquid product with the highest carbon selectivity (70.89%).

1. Introduction

Environmental contamination and petroleum depletion have encouraged researchers to find sustainable energy alternatives. In this context, the use of biomass as a renewable organic resource is an alternative to oil. Several value-added products and fuels can be obtained from biomass such as biogas, bio-oil, bioethanol, as well as biodiesel, which has had greater increases in production than other biofuels for the last decade [1,2]. Biodiesel (fatty acid methyl esters, FAME) is biodegradable, renewable and clean burning. It has a high flash point, better viscosity and a caloric power similar to that of fossil fuels [3]. Biodiesel is currently produced by the transesterification of triglycerides (vegetable oils, animal fats and waste oils) using an alcohol (methanol or ethanol) in the presence of a catalyst, the main by-product being glycerol [1,4]. Nowadays, the high production of biodiesel leads to a large surplus of glycerol. Around 1 ton of glycerol is generated for every 10 tons of biodiesel. In light of this, several processes have been investigated in order to valorise glycerol [5–8]. It is now used in various industries, mainly in cosmetics, pharmaceuticals and food, and can be used as a humectant in sweets, cakes, meats and cheeses, plasticizers, antifreezes and solvents, among others [6,9,10]. It is also one of the top 12 building block chemicals that can be transformed into value-added products in the bio-refinery field [11]. The use of glycerol has several advantages. On the one hand, the benefits of its valorisation improve

the economic viability of biodiesel industries and, on the other hand, the generation of waste and its treatment are avoided [6].

In the bio-refinery context, a promising valorisation strategy to obtain value-added chemicals from glycerol is aqueous phase hydrogenolysis without external hydrogen addition (APH w/o H₂). APH w/o H₂ is a catalytic process performed at moderate pressures around 34 bar and quite low temperatures around 227 °C, allowing the production of gases and liquids from a renewable feedstock. In addition, it does not need an external supply of H₂, like aqueous phase reforming (APR) of glycerol [5,7], so it is a less expensive and safer process than conventional aqueous phase hydrogenolysis. Overall, high H₂ pressure is necessary to obtain value-added products such as 1,2-propanediol, acetol and ethylene glycol during the APH of glycerol [8]. Fortunately, in situ H₂ production and its simultaneous consumption in the APH of glycerol could solve most of the drawbacks inherent in the use of molecular H₂ as feed [12,13]. The challenge of this work is to obtain value-added products from glycerol such as 1,2-propanediol, acetol, ethylene glycol and so forth through APH with in situ H₂ formation. Other benefits of this process are that the feed does not require previous vaporization and the feeding is continuous, which is useful due to the greater production potential on an industrial scale. The review of Martin et al. [9] reports on glycerol hydrogenolysis using in situ generated H₂ by APR and catalytic transfer hydrogenation using hydrogen donor molecules. In addition, Yfanti et al. [14] refer to the hydrodeoxygenation of glycerol

* Corresponding author.

E-mail address: luciag@unizar.es (L. García).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119598>

Received 1 June 2020; Received in revised form 29 September 2020; Accepted 1 October 2020

Available online 10 October 2020

0926-3373/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

with in situ H₂ formation by APR from the alcohol present in crude glycerol.

1,2-propanediol, also called propylene glycol, is an important chemical commodity mainly used in unsaturated polyester resins, functional fluids (for antifreeze, de-icing, and heat transfer), foods, cosmetics, pharmaceuticals, liquid detergents, paints and animal feed, among others [15]. Ethylene glycol is an important bulk chemical with applications in antifreeze and as a raw material for the production of polyester fibres [16]. Acetol (hydroxyacetone) is used to obtain products such as propylene glycol, acrolein, acetone, propionaldehyde and furan derivatives. It is also utilized in the food, cosmetics and textile industries [17].

It is known that APH and APR of glycerol are catalytic processes, which can be operated under similar conditions (200–250 °C and 20–50 bar). By coupling both reactions, APR may serve as an H₂ source for APH [18]. Many works have been published on APR and/or APH of glycerol for H₂ production, as well as for 1,2-propanediol and other value-added products, using a variety of catalysts. The catalysts used in the processes are based on noble metals such as Pt [14,18–23], Ru [19,22,23], Pd [18], Rh [24] and transition metals such as Cu [8,25], Ni [5,7,16,18,25–30], Co [31] or Zr [32]. Some bimetallic catalysts such as Ni-Zr [32], Ni-La [33], Pt-Mn [20], Ni-Cu [13,34], Pt-Ni [29], Cu-B [8] or Pt-Fe [35] have also been employed. They are supported on different oxides such as Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, MgO, CeO₂, TiO₂, Fe₃O₄, ZSM-5, H-beta, SBA-15 or activated carbon. Additionally, mixed oxide supports have been studied in these processes [14,22,27,28]. Seretis and Tsiakaras [27] studied experimentally the APR and APH of glycerol in a batch reactor (V = 600 mL), using 65% Ni catalyst supported on SiO₂-Al₂O₃. The maximum H₂ yield (23.5%) was achieved with short reaction times (30 min) and a low glycerol concentration (1 wt.%) at 240 °C, under low autogenous pressure. Conversely, a maximum propylene glycol yield (22%) was obtained after 4 h of reaction with a high glycerol concentration (10 wt.%) at 240 °C, under high autogenous pressure. Bastan et al. [28] investigated the effect of Al, Mg and the Al/Mg ratio on the behaviour of 5 wt.% Ni catalysts in the production of H₂ through APR of glycerol in a fixed bed tubular reactor with 10 wt.% glycerol solution, a weight hourly space velocity (WHSV) of 2.45 h⁻¹ at 250 °C and 50 bar. The highest glycerol conversion (92%) and H₂ selectivity (76%) were attained with the catalyst 5 wt.% Ni/Al₂Mg₁, which was the highest Al/Mg ratio studied. It was demonstrated that the mixed oxide supports favoured the production of H₂ in comparison to 5 wt.% Ni/Al₂O₃ and 5 wt.% Ni/MgO catalysts, in the following order: Ni/Al₂Mg₁ > Ni/Al₁Mg₁ > Ni/Al₁Mg₂ > Ni/Al₂O₃ > Ni/MgO. Yfanti et al. [14] reported the effect of the Fe content on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol with in situ H₂ formation. The maximum glycerol conversion (93.8%) and 1,2-propanediol selectivity (51.5%) were achieved over the Fe richer catalyst (Pt/Fe₂O₃(58)-Al₂O₃) after 1 h of reaction time at 250 °C, under 3.5 MPa N₂ and pre-reduction at 200 °C. It was observed that the addition of Fe favours catalytic activity and selectivity for hydrogenolysis towards 1,2-PDO, as reported by Soares et al. [35].

Nickel-based catalysts are interesting materials for use in the APH of glycerol because of their high reactivity, accessibility and low price [29]. Furthermore, they have high activity for producing H₂ in situ, which is a benefit for the hydrogenation reaction, and Ni has the ability to break the C-C bond efficiently towards the production of ethylene glycol [25,34]. According to reports in the literature [12,13,36], bifunctional catalysts are promising materials for glycerol hydrogenolysis, affecting its mechanism to obtain 1,2-propanediol, since they have acid sites as well as active metal. Acid sites favour dehydration of glycerol to acetol and then the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol is produced over metallic centres. Acid supports such as zeolites, alumina and silica-alumina have been used for this purpose [36].

With this background, this work studies the effects of the molar ratio of Al/Fe on the physicochemical characteristics of the catalysts based on Ni. The different Ni/Al-Fe catalysts were prepared by co-

precipitation. To the best of our knowledge, the properties and the performance of these catalysts for the APH of glycerol as well as the APR of glycerol have not yet been investigated. However, the introduction of Fe in Ni/Al₂O₃ catalyst has been studied in others processes, for example in the production of H₂ through the decomposition of methane [37] and the obtaining of synthetic natural gas from CO hydrogenation [38], among others. The aim of this work was to analyse the performance of these catalysts during the APH of glycerol to obtain value-added products in a continuous installation. The calcined and used catalysts were characterized using several techniques such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), N₂-physisorption, X-ray diffraction (XRD), hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM).

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

The different Ni/Al-Fe catalysts were prepared by the co-precipitation method with different Al/Fe molar ratios, but all of them containing a 28 molar % of Ni (the molar ratio Ni/(Ni + Al + Fe) constant at 28%). The molar ratio of Al/Fe was varied with values of 1/0, 3/1, 1/1, 1/3 and 0/1 and the samples were named Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ and Ni/Fe, respectively. Aluminium nitrate [Al(NO₃)₃·9H₂O] (Fluka analytical, purity: ≥ 98.0 %) and nickel nitrate [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Sigma-Aldrich, purity: ≥ 97.0 %) and iron nitrate [Fe(NO₃)₃·9H₂O] (Panreac, purity: ≥ 98.0 %) were used as metal precursors, while NH₄OH was employed as precipitant. The mixture of nitrates was dissolved in milli-Q water, heated to 40 °C, and the temperature maintained at this value. The precipitant was added slowly to attain the precipitation pH value (pH = 7.8). Vigorous stirring was employed during the synthesis. The precipitates were filtered and washed with 400 mL of milli-Q water at 40 °C. The catalyst-hydrated precursors were dried overnight at 105 °C and then calcined at a final temperature of 500 °C for 3 h in a furnace. The heating rate was very smooth while leading up to the final calcination temperature. Finally, the calcined samples were sieved to a mesh size of 160 - 315 μm.

2.2. Catalysts characterization

The metal loadings in the calcined catalysts were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) after microwave digestion of the samples in aqua regia. The equipment used was a Thermo Elemental IRIS Intrepid Radial with an automatic injector. Textural properties of the solids were obtained from the N₂ adsorption-desorption isotherms determined at 77 K using a Quantachrome instrument. Previously, the samples were outgassed at 300 °C and 10⁻³ mmHg for 15 h, in order to remove physically adsorbed impurities. The surface area and the pore size distribution were determined by the BET and BJH methods, respectively. The BET specific surface area was calculated from the range P/P₀ = 0.05–0.3 in the adsorption branch as well as the pore size distribution.

The reduction behaviour was studied by hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR) using a Micromeritics AutoChem II 2920 instrument with a thermal conductivity detector (TCD). The calcined and reduced samples were initially dried in an Ar stream at 150 °C for 30 min (heating rate 10 °C/min, total flow 50 mL/min) to ensure the complete elimination of possible traces of moisture. Then, a 10% H₂-Ar flow was passed through the bed containing the samples while the temperature was increased up to 950 °C (heating rate 10 °C/min, total flow 50 mL/min) and held for 30 min.

The calcined, reduced and used catalysts were also characterized by X-ray diffraction (XRD) in a RIGAKU D/max 2500 diffractometer. The instrument was equipped with Cu Kα radiation (λ = 0.15418 nm) and a

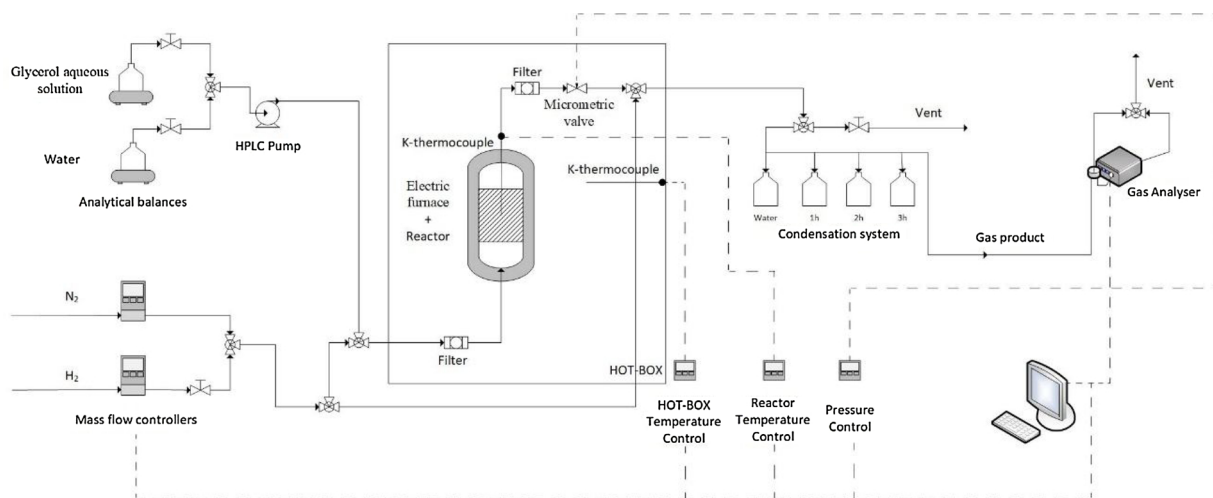


Fig. 1. Schematic diagram of the APH experimental rig.

graphite monochromator operated at atmospheric temperature and 40 kV as well as 80 mA. Each sample was scanned from 10° to 85° (2θ) at a rate of $0.03^\circ/\text{s}$. Phase identification was conducted by comparison with JCPDS data cards.

The acidity of the calcined catalysts was investigated by temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD). The tests were performed again using a Micromeritics AutoChem II 2920 instrument with a thermal conductivity detector (TCD). The calcined samples were first dried in a He stream at 450°C for 1 h (heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$, total flow $50\text{ mL}/\text{min}$) and then cooled at 100°C . The ammonia adsorption was carried out at 100°C using a mixture of 0.5 % NH_3/He with a flow rate of $50\text{ mL}/\text{min}$ for 1 h. After the adsorption, the samples were purged with flowing He at 100°C for 1 h to remove the physisorbed ammonia. Desorption of the chemisorbed ammonia was measured by heating the samples up to 770°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (total flow $30\text{ mL}/\text{min}$).

The catalyst morphology was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM) using a Carl Zeiss MERLINTM, equipped with secondary and backscattered electron detectors in the chamber and column (in-lens). Moreover, the instrument was equipped with an EDS detector (INCA 350 from Oxford Instruments with energy resolution of 127 eV at 5.9 keV) for chemical analysis.

The scanning transmission electron microscopy (STEM) was applied to determine the size of the metallic crystallites. STEM analysis was carried out with a Tecnai F30 microscope (FEI Company) at a working voltage of 300 kV . High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF) images were obtained with a HAADF detector (Fischione). In this mode, the intensity of the signal is proportional to the square of the atomic number (Z^2), therefore heavier elements appear with a much brighter contrast than lighter elements. Also, in order to analyse the chemical composition of the material, X-ray energy dispersive spectra (EDS) were obtained with an EDAX detector. First, the samples were dispersed in ethanol using an ultrasonic bath. Then, a droplet of suspension was added to a holey copper grid coated with a carbon film. Once the ethanol was evaporated into the atmosphere, the material was retained on the grid for analysis.

2.3. Catalyst performance

Catalytic performance was evaluated using a laboratory-scale continuous feeding unit designed and developed by PID (Process Integral Development Eng & Tech, Spain), described in previous works [5,16]. The main characteristics of the installation are the stainless-steel tubular reactor (Autoclave Engineers) with an inner diameter of 9 mm and the micrometric valve, which regulates the system pressure. A PID

control system (TOHO Digital Controller) keeps the reactor pressure stable during the experiments, while a display shows the live pressure values. A glycerol aqueous solution in deionized water is fed into the reactor by means of a high-performance liquid chromatography (HPLC) pump (Gilson model). A schematic diagram of the experimental system is shown in Fig. 1.

The stream from the upper part of the reactor containing gas and liquid products and the unreacted glycerol passes through the micrometric valve. In this valve, the stream is depressurized and then goes to the condensation system. This system consists of four condensers. The first one was used to collect the water used to pressurize the system until reaching reaction conditions. In the other condensers, the liquid products were separated from the gas mixture and collected at intervals of 1 h during the experimental test until the total reaction time was complete (3 h).

The exit gas mixture was made up of N_2 , used as an internal standard, and the different gaseous products of the APH reaction. This gas stream was analysed online with an Agilent 490 Micro-GC equipped with Thermal Conductivity Detectors (TCD), where N_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6 and C_3H_8 were quantified. The N_2 flow was 75 cm^3 (STP)/min and was fed by means of a mass flow controller (Hi-Tec Bronkhorst).

The liquid fractions collected in the condensers were analysed offline with an Agilent 7820A GC. This was equipped with a Flame Ionization Detector (FID) and a HP-FFAP Agilent 19091F-105 capillary column, where methanol (MeOH), ethanol (EtOH), acetol, acetic acid, 1,2-propanediol (1,2-PDO), ethylene glycol (EG) and non-reacted glycerol were quantified. 1-butanol was used such as the internal standard. The injector and detector temperatures were 275°C and 300°C , respectively.

Catalytic tests were performed under the same operating conditions for all the catalysts in order to study the effect of the molar ratio of Al/Fe on the Ni/Al-Fe catalyst. Each experiment lasted 3 h at 227°C and 34 absolute bar. A solution of 10 wt.% glycerol (Sigma-Aldrich, purity: $\geq 99.5\%$) in distilled water was used as feed (total flow $1\text{ mL}/\text{min}$) and a mass of catalyst/ glycerol mass flow rate ratio (W/m) of $20\text{ g}_{\text{catalyst}}/\text{min}/\text{g}_{\text{glycerol}}$. The weight of the fixed bed was 7 g, with 2 g of catalyst and the rest inert sand with the same mesh size as the catalyst ($160 - 315\ \mu\text{m}$). The experiments were performed twice to check their repeatability, obtaining a standard deviation below 3 % of the following variables: glycerol conversion, carbon yield to gases, carbon yield to liquids and carbon selectivity to liquids.

Prior to the start of each experiment, the calcined catalyst with Fe ($\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Fe}_1$, $\text{Ni}/\text{Al}_1\text{Fe}_1$, $\text{Ni}/\text{Al}_1\text{Fe}_3$ and Ni/Fe) and the calcined catalyst without Fe (Ni/Al) were reduced in situ at 500°C and 600°C during 1 h, respectively, using a H_2 stream of 100 cm^3 (STP)/min. The reduction

temperature was selected according to the H₂-TPR results. The catalytic performance was calculated according to expressions (1) - (6) below.

The global glycerol conversion was calculated as follows:

$$\text{Glycerol conversion (\%)} = \frac{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} - n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

where $n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}$ and $n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}$ are the moles of glycerol fed and the moles of unreacted glycerol in the exit liquid, respectively. These $n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}$ and $n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}$ are the values for the whole experiment (3 h).

The hydrogen and alkane yields were defined as follows:

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} \times 7} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Alkane yield (\%)} = \frac{n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} \times 3} \times 100 \quad (3)$$

The carbon yield to gases and carbon yield to liquid were defined as follows:

$$\text{Carbon yield to gases (\%)} = \frac{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{3 \times n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Carbon yield to liquid (\%)} = \frac{n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{EtOH}} + 2n_{\text{Acetic acid}} + 3n_{\text{Acetol}} + 3n_{1,2\text{-PDO}} + 2n_{\text{EG}}}{3 \times n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

where n_i are the moles of the i product (i = liquid and gas products)

There is a slight difference between the glycerol conversion and the addition of the carbon yield to products (gases and liquids). This could be due to errors in collecting and analysing the samples and, most important, to unidentified compounds in the collected liquids. A carbon deficit smaller than 15 % was considered acceptable for the experiment reliability, as proposed by other authors [16,19]. The carbon deficit was defined as follows:

$$\text{Carbon deficit} = \text{Glycerol conversion} - (\text{carbon yield to gases} + \text{carbon yield to liquids}) \quad (6)$$

The liquid carbon selectivity was defined as the percentage ratio of carbon in a liquid product to the total carbon in all the liquid products analysed. Glycerol was not considered.

The gas compositions were determined in N₂ and H₂O free basis.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic performance in the APH of glycerol

Fig. 2 shows the carbon yield to gases, carbon yield to liquids and glycerol conversion obtained in the activity tests performed at 227 °C and 34 absolute bar for different catalysts. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst presents the highest glycerol conversion (42.31%), carbon yield to gases (6.57%) and carbon yield to liquids (30.45%). The carbon yield to liquids is higher than to gases for all the catalysts studied because at these operation conditions liquid production is more favoured than gas production [16].

For the Ni/Al₃Fe₁ catalyst, which shows the highest measured rate of reaction, Weisz-Prater and Mears' criteria have been calculated to determine if internal diffusion and external mass transfer can be neglected, respectively. The values of these criteria confirm the kinetic regime under the experimental conditions tested. There are two different trends. Firstly, when Fe is added to the Ni/Al catalyst, there is an increase in the glycerol conversion (from 24.73% to 42.31%), carbon yield to gases (from 5.07% to 6.57%) and carbon yield to liquids (from

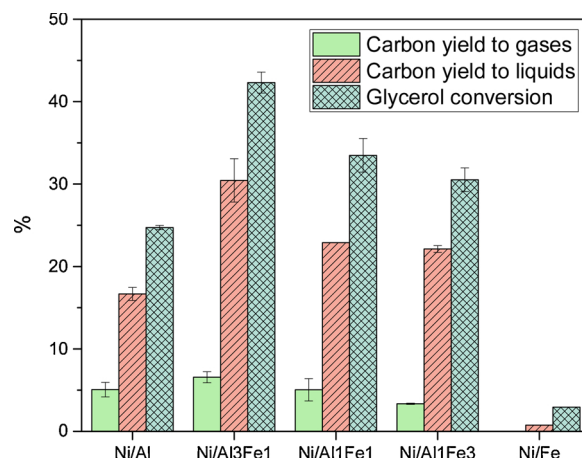


Fig. 2. Glycerol conversion and carbon yield to gases and liquids for different catalysts.

16.67% to 30.45%) from Ni/Al to Ni/Al₃Fe₁. Secondly, as the Fe content of the catalyst increases, a change in trend is observed since the

glycerol conversion, carbon yield to gases as well as the carbon yield to liquid decrease from 42.31% to 2.94%, 6.57% to 0.02% and 30.45% to 0.76%, respectively, with the increasing of Fe in the catalyst, from Ni/Al₃Fe₁ to Ni/Fe. Hence, it is observed that the mixed oxide supports present higher catalytic activity than Ni/Al and Ni/Fe catalysts. Bastan et al. [28] reported the same tendency with the Ni/Al₂O₃-MgO catalysts. Finally, it is concluded that the catalytic activity decreases in the following order: Ni/Al₃Fe₁ > Ni/Al₁Fe₁ > Ni/Al₁Fe₃ > Ni/Al > Ni/

Fe.

Table 1 shows the results corresponding to the gases stream, including the gas compositions (vol.%, N₂ and H₂O free), hydrogen and alkane yields. For all the catalysts, the main gases are H₂ and CO₂ and low amounts of CH₄, C₂H₆, C₃H₈ and CO are obtained in the exit gas. The H₂ and alkane yields follow the same tendency as the carbon yield to gas, Ni/Al₃Fe₁ being the catalyst with the highest values of H₂ yield (0.45%) and alkane yield (1.10%). Moreover, it is observed that the alkane yield is higher than the H₂ yield for all the catalysts, except for the Ni/Fe catalyst. It is possible that the C-O scission, which occurs in

Table 1

Gas compositions (vol. %, N₂ and H₂O free), hydrogen and alkane yields.

| Catalyst | Ni/Al | Ni/Al ₃ Fe ₁ | Ni/Al ₁ Fe ₁ | Ni/Al ₁ Fe ₃ | Ni/Fe |
|---|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|
| Gas composition (vol.%, N ₂ and H ₂ O free) | | | | | |
| H ₂ | 16.63 ± 0.9 | 15.78 ± 1 | 12.69 ± 0.4 | 18.73 ± 1 | 93.8 |
| CO ₂ | 68.65 ± 7 | 70.62 ± 4 | 84.25 ± 0.5 | 77.11 ± 1 | 6.1 |
| CO | 0.10 ± 0.03 | 0.12 ± 0.06 | 0.00 ± 0.0 | 0.17 ± 0.1 | 0.0 |
| CH ₄ | 12.16 ± 7 | 11.12 ± 2 | 0.00 ± 0.0 | 0.00 ± 0.0 | 0.0 |
| C ₂ H ₆ | 1.70 ± 0.4 | 1.61 ± 0.1 | 2.24 ± 0.06 | 3.18 ± 0.06 | 0.0 |
| C ₃ H ₈ | 0.76 ± 0.09 | 0.76 ± 0.0 | 0.81 ± 0.01 | 0.81 ± 0.01 | 0.05 |
| Gas yields (%) | | | | | |
| H ₂ | 0.38 ± 0.09 | 0.45 ± 0.1 | 0.27 ± 0.06 | 0.28 ± 0.02 | 0.1 |
| Alkane | 1.01 ± 0.5 | 1.10 ± 0.3 | 0.34 ± 0.08 | 0.30 ± 0.0 | 0.0 |

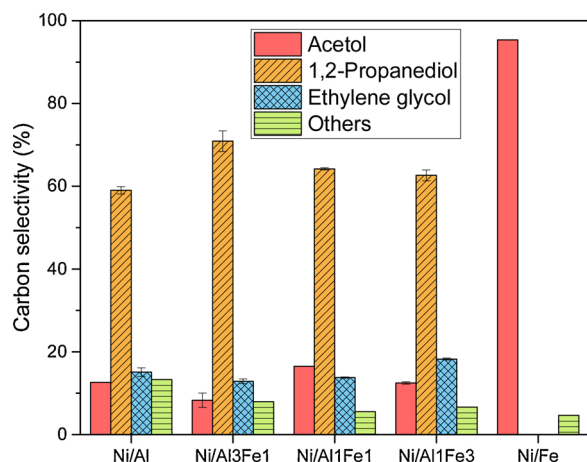


Fig. 3. Carbon selectivity to liquids of the different catalysts. Others: methanol, ethanol and acetic acid.

the acid sites, leads to alkane production [31]. In addition, the alkane/ H_2 yield ratio decreases from 2.66 to zero with the increase in the Fe content.

The reaction network of the APH of glycerol includes gas and liquid products. There are two main routes in the liquid phase. Route 1 is the dehydration of glycerol to acetol and further hydrogenation to form 1,2-propanediol. This is the main route in glycerol hydrogenolysis. Route 2 is the dehydrogenation of glycerol, forming glyceraldehyde whose further decarbonylation generates ethylene glycol. Ethanol can produce acetic acid, while this alcohol can be generated from ethylene glycol by dehydration/hydrogenation. In addition, methanol can be produced from ethylene glycol by dehydrogenation/decarbonylation [16,19].

Fig. 3 shows the global carbon selectivity to liquids. The liquid

Table 2

Comparison with other works in the literature that also studied the production of value-added products such as 1,2-propanediol, acetol and ethylene glycol from glycerol conversion.

| Catalyst | Operating conditions | Results | H_2 as feed | Reference |
|--|--|--|----------------------------|----------------------------|
| 28Ni/Al ^a | 227 °C, 34 bar, 10 wt.% glycerol (W/m) = 20 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 65.2%, 1,2-PDO yield = 0.169 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield = 0.043 g/ $g_{glycerol}$, EG yield* = 0.060 g/ $g_{glycerol}$ | Without H_2 | García et al. [16] |
| CuNi/Al ₂ O ₃ ^a | 250 °C, 40 bar, 10 wt.% glycerol (W/m)* = 30 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 82%, 1,2-PDO yield* = 0.198 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield* = 0.105 g/ $g_{glycerol}$ | Without H_2 | Freitas et al. [34] |
| CuNi/ZSM-5 ^a | 250 °C, 40 bar, 10 wt.% glycerol (W/m)* = 30 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 87%, 1,2-PDO yield* = 0.223 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield* = 0.040 g/ $g_{glycerol}$ | Without H_2 | Freitas et al. [34] |
| 3CuB/SiO ₂ ^a | 200 °C, 50 bar, 10 wt.% glycerol (W/m)* = 800 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 100%, 1,2-PDO yield* = 0.810 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield* = 0.004 g/ $g_{glycerol}$, EG yield* = 0.003 g/ $g_{glycerol}$ | With H_2 | Zhu et al. [8] |
| 5Ru/Al ₂ O ₃ + 5Pt/Al ₂ O ₃ ^b | 220 °C, 14 bar, 10 wt.% glycerol (W/W)* = 0.083 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 50.2%, 1,2-PDO yield* = 0.196 g/ $g_{glycerol}$ EG yield* = 0.032 g/ $g_{glycerol}$ | Without H_2 | Roy et al. [19] |
| 65Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^b | 240 °C, autogenous pressure, 10 wt.% glycerol (W/W)* = 0.25 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 76%, 1,2-PDO yield* = 0.065 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield* = 0.012 g/ $g_{glycerol}$, EG yield* = 0.016 g/ $g_{glycerol}$ | Without H_2 | Seretis and Tsiarakas [27] |
| Ni/Cu/ γ -Al ₂ O ₃ ^a | 230 °C, 35 bar, 10 wt.% glycerol (W/m)* = 155 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 77.9%, 1,2-PDO yield* = 0.422 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield* = 0.086 g/ $g_{glycerol}$ | 2-propanol (H_2 source) | Cai et al. [13] |
| Ni/Cu/TiO ₂ ^a | 230 °C, 35 bar, 10 wt.% glycerol (W/m)* = 155 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 84.6%, 1,2-PDO yield* = 0.518 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield* = 0.076 g/ $g_{glycerol}$ | 2-propanol (H_2 source) | Cai et al. [13] |
| 28Ni/Al ₃ Fe ₁ ^a | 227 °C, 34 bar, 10 wt.% glycerol (W/m) = 20 $g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$ | $X_{glycerol}$ = 42.3%, 1,2-PDO yield = 0.178 g/ $g_{glycerol}$ Acetol yield = 0.021 g/ $g_{glycerol}$, EG yield = 0.040 g/ $g_{glycerol}$ | Without H_2 | Present work |

^a Fixed bed reactor.

^b Batch reactor.

* Estimated values are calculated from data provided in the reference, W/m: mass of catalyst/ glycerol mass flow rate ratio ($g_{catalyst} \cdot min / g_{glycerol}$), W/W: mass of catalyst/ mass of glycerol ratio ($g_{catalyst} / g_{glycerol}$).

Table 3

Metal content in the catalysts expressed as molar % determined by ICP-OES.

| | Theoretical (molar %) | | | Analysis (molar %) | | |
|------------------------------------|-----------------------|----|----|--------------------|------|------|
| | Fe | Al | Ni | Fe | Al | Ni |
| Ni/Al | - | 72 | 28 | - | 71.7 | 28.3 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 18 | 54 | 28 | 18.0 | 54.2 | 27.8 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 36 | 36 | 28 | 34.7 | 38.1 | 27.2 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 54 | 18 | 28 | 53.0 | 19.6 | 27.3 |
| Ni/Fe | 72 | - | 28 | 80.9 | - | 19.1 |

product with the highest carbon selectivity is 1,2-propanediol with the highest value around 70.89% for the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. According to these results, under these experimental conditions route 1 is favoured with the production of 1,2-propanediol from acetol. In addition, according to the literature [12,13,36] the dehydration of glycerol to acetol takes place in acid sites, and then the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol occurs on the metal active sites of the catalyst. Thus, among other factors, the acidity of the support is important. Glyceraldehyde, an intermediate product in route 2, has not been detected in the analysis. However, route 2 is followed because of the existence of ethylene glycol that is obtained from the fast reaction of the decarbonylation of glyceraldehyde [21,31]. Nevertheless, 95.36% of the acetol is obtained with the Ni/Fe catalyst because this catalyst probably will not produce the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol.

Table 2 shows a comparison between our results with the best catalyst (Ni/Al₃Fe₁) and other works in the literature that also studied the production of value-added products such as 1,2-propanediol, acetol and ethylene glycol from glycerol conversion. It may be deduced that the optimum value of the 1,2-propanediol (1,2-PDO) yield is 0.810 g/ $g_{glycerol}$ which is obtained by glycerol hydrogenolysis with external H_2 feeding and employing a very high value of the W/ $m_{glycerol}$ ratio [8]. It is observed that our catalyst presents the lowest value of glycerol conversion ($X_{glycerol}$) but approximately the same or greater value of the

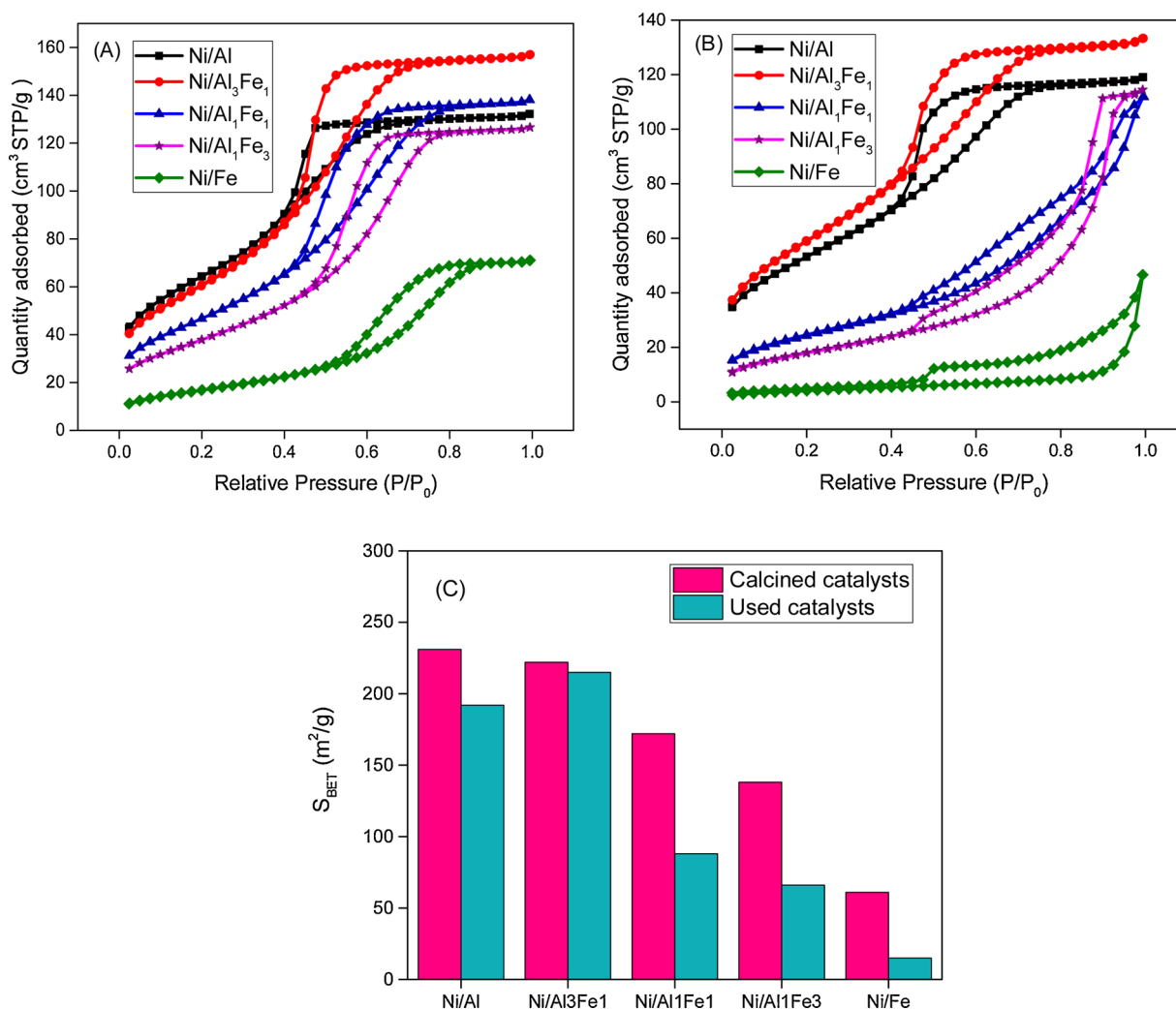


Fig. 4. N₂ adsorption-desorption isotherms of the calcined (A) and used (B) catalysts. Surface area of the catalysts (C).

1,2-PDO yield as other reports [16,19,27,34]. This means that our catalyst is selective to this value-added product.

3.2. Catalyst characterization

Table 3 shows the results of the ICP-OES. For all the catalysts, the synthesis is appropriate except for the Ni/Fe. There is a difference between the analysis and theoretical results for the Ni/Fe catalyst because during the synthesis it is difficult to precipitate the Ni. This means that more Fe is precipitated than Ni. Moreover, Fe precipitates at a lower pH than Ni [39].

According to the IUPAC classification [40], the N₂ adsorption-

desorption isotherms of the calcined and used catalysts shown in Fig. 4 (A) and (B), respectively, correspond to the type IV isotherm. A hysteresis loop occurred after $p/p_0 = 0.4$ in the adsorption-desorption isotherm of the catalysts, characteristic of mesoporous materials. It is well known that Al₂O₃ is a mesoporous material and its presence in the catalysts except the Ni/Fe catalyst favours the mesoporous structure. However, the Ni/Fe catalyst also presents a type IV isotherm, and it is possible that Fe oxides could provide the mesoporous structure. Different hysteresis loops are found for the calcined catalysts compared with some of the used catalysts. The calcined catalysts and two of the used catalysts (Ni/Al and Ni/Al₃Fe₁) present a hysteresis loop of type H2 characteristic of a mesoporous solid with interconnected pores of

Table 4
Textural properties of the catalysts and boehmite crystallite size.

| | Composition (molar ratio of Al/Fe) | Calcined catalysts | | | Used catalysts | | | XRD D ^c (nm) |
|------------------------------------|---------------------------------------|---|--|----------------------------------|---|--|----------------------------------|----------------------------|
| | | S _{BET} ^a (m ² /g) | V _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) | S _{BET} ^a (m ² /g) | V _p ^b (cm ³ /g) | d _p ^b (nm) | |
| Ni/Al | 1/0 | 231 | 0.144 | 3.31 | 192 | 0.130 | 4.18 | 9 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 3/1 | 222 | 0.211 | 3.93 | 215 | 0.151 | 3.94 | 15 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 1/1 | 172 | 0.193 | 4.45 | 88 | 0.158 | 5.39 | 24 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 1/3 | 138 | 0.184 | 5.81 | 66 | 0.168 | 9.00 | - |
| Ni/Fe | 0/1 | 61 | 0.106 | 7.41 | 15 | 0.040 | 3.14 | - |

^a BET method.

^b BJH adsorption method.

^c Boehmite crystal size calculated from Scherrer equation.

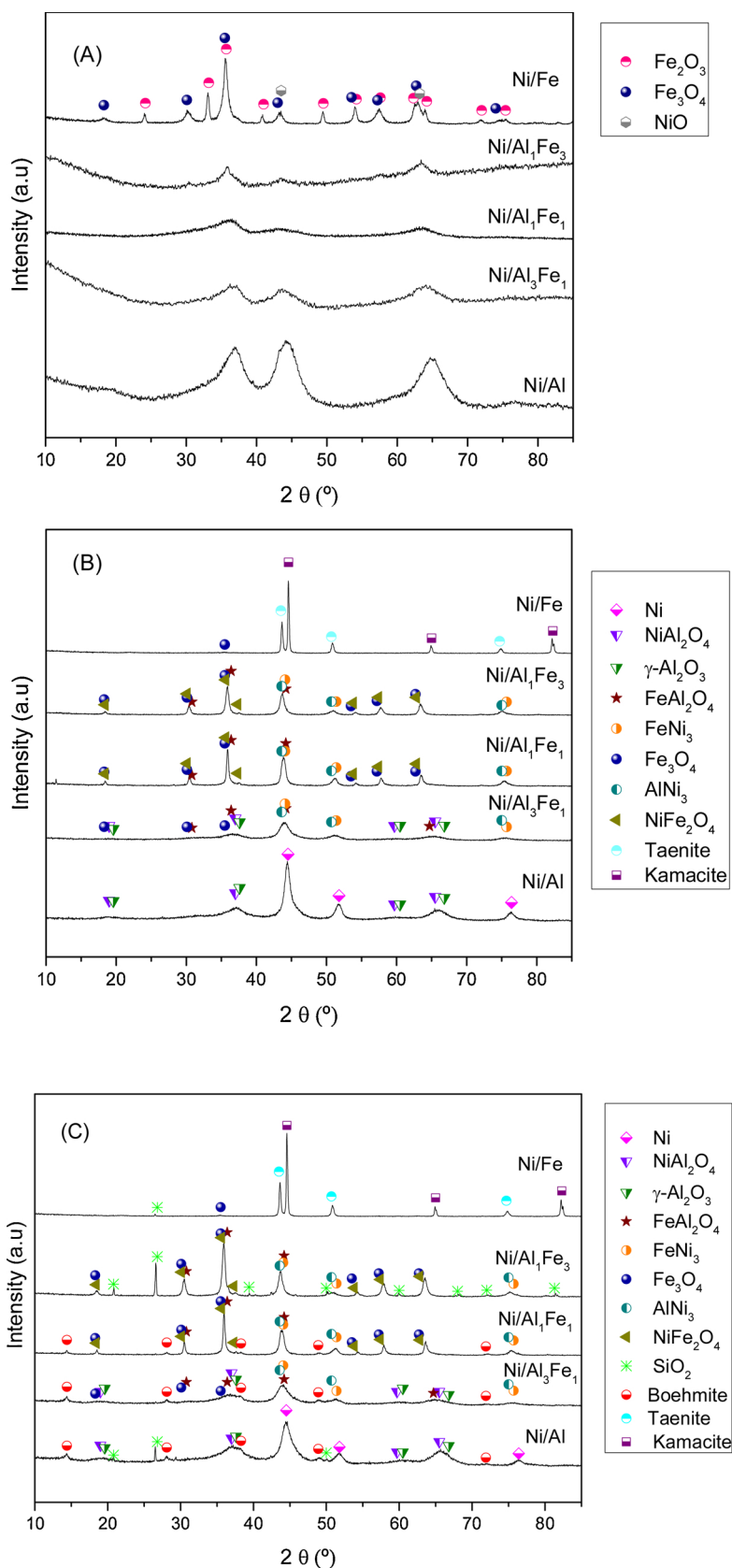


Fig. 5. XRD patterns of the calcined (A), reduced (B) and used (C) catalysts.

different size and shape. Conversely, the other used catalysts (Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ and Ni/Fe) present hysteresis loops of type H3 associated with non-rigid aggregates of plate-like particles [40,41].

The textural properties of all the samples are depicted in Table 4,

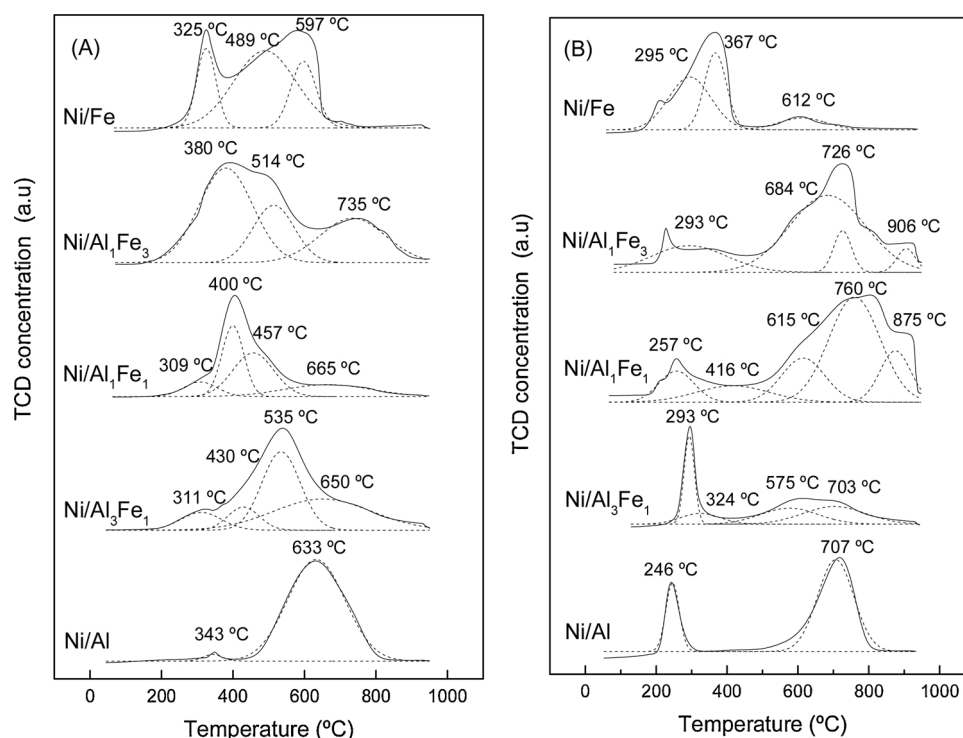
while the corresponding surface areas of the calcined and used catalysts are shown in Fig. 4 (C). For the calcined catalysts, the introduction of Fe produces a decrease in the surface area (S_{BET}) but an increase in the average pore diameter (d_p). However, the pore volume presents a

Table 5(A) Gaussian fitting analysis of H₂-TPR patterns of the calcined catalysts and Ni, FeNi₃ and kamacite crystalline sizes of the used catalysts.

| | Total H ₂ consumption (mmol/g) | Reduction temperature (°C)/Relative content (%) | | | | | | XRD ^a (nm) |
|------------------------------------|--|---|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | α-NiO | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | NiFe ₂ O ₄ | FeAl ₂ O ₄ | γ-NiO | |
| Ni/Al | 4.90 | 343/2.1 | - | - | - | - | 633/97.9 | 6 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 8.28 | 311/5.6 | 430/9.9 | 535/36.6 | - | - | 650/47.9 ^b | 5 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 15.13 | 309/8.4 | 400/30.5 | 457/36.4 | 665/19.9 ^c | - | - | 12 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 16.94 | 380/38.7 ^d | - | 514/36.0 | 735/25.3 | - | - | 14 |
| Ni/Fe | 23.44 | 325/18.5 | 489/60.3 | 597/21.2 | - | - | - | 40 |

(B) Gaussian fitting analysis of H₂-TPR patterns of the reduced catalysts.

| | Total H ₂ consumption (mmol/g _{catalyst}) | Reduction temperature (°C)/Relative content (%) | | | | | |
|------------------------------------|---|---|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | α-NiO | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | γ-NiO | FeAl ₂ O ₄ | NiFe ₂ O ₄ |
| Ni/Al | 2.50 | 246/21.1 | - | - | 707/78.9 | - | - |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 5.38 | 293/26.6 | 324/11.7 | 575/32.0 | 703/29.8 ^b | - | - |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 7.83 | 257/7.4 | 416/17.2 | 615/32.7 | - | 760/26.4 | 875/16.3 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 11.05 | 293/15.2 ^c | - | 684/55.8 | - | 726/13.3 | 906/15.7 |
| Ni/Fe | 1.60 | 295/49.1 | 367/38.2 | 612/12.7 | - | - | - |

^a Ni (Ni/Al), FeNi₃ (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃) and kamacite (Ni/Fe) crystal sizes calculated from Scherrer equation.^b Value corresponding to total reduction of NiAl₂O₄ and FeAl₂O₄.^c Value corresponding to total reduction of α-NiO and Fe₂O₃.^d Value corresponding to total reduction of NiFe₂O₄ and FeAl₂O₄.**Fig. 6.** H₂-TPR profiles of the calcined (A) and reduced (B) catalysts.

maximum with the Ni/Al₃Fe₁ catalyst, which is the most active. A clear decrease in the surface area is observed after using the catalysts. In addition, the catalyst that least reduced is Ni/Al₃Fe₁. Besides, it is observed that the Ni/Fe catalyst presented the highest decrease in the surface area and the worst catalytic performance results.

The XRD patterns of the calcined catalysts are presented in Fig. 5 (A). All the catalysts are quite amorphous except the Ni/Fe catalyst. The wide diffraction peaks and the low intensities make it difficult to assign the phases. However, some phases can be elucidated. The phases identified in the Ni/Al catalyst are NiO (bunsenite, JCPDS 00-001-1239) and γ-Al₂O₃ (JCPDS 00-029-0063). Also, the diffraction peaks of NiAl₂O₄ are seen at 2θ of 37.0°, 45.0° and 65.5° (JCPDS 00-010-0339).

According to Alzamora et al. [42], at low calcination temperatures, the calcined hydrotalcites consist of two different phases: 1) a crystalline NiO phase that contains Al³⁺ ion and 2) a γ-Al₂O₃ structure which might contain Ni²⁺ ions. The NiAl₂O₄ phase is obtained by the interaction between NiO and Al₂O₃ during the calcination and its presence depends on the Ni/Al molar ratio and the calcination temperature [42]. The diffraction peaks of NiAl₂O₄ and γ-Al₂O₃ are observed in the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. Meanwhile, these diffraction peaks are missing from the Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts which contain less Al. It is clear that the presence of the NiAl₂O₄ phase diminishes with the increase in the Fe content and the decrease in the Al content, as reported by Meng et al. [38]. With the addition of Fe, the Fe₂O₃ (JCPDS 00-001-1053) and

Table 6
NH₃-TPD results of the calcined catalysts and TEM results of the used catalysts.

| | Temperature (°C) | | | | | Strength (%) ^a | | | | | μmol NH ₃ /g _{cat} | STEM ^b (nm) |
|------------------------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------------|----|----|----|----|--|---------------------------|
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | | |
| Ni/Al | 187 | 286 | - | 593 | - | 11 | 36 | - | 53 | - | 891.65 | 12.3 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 175 | 269 | - | 588 | - | 7 | 50 | - | 43 | - | 820.22 | 8.4 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 170 | 257 | - | 571 | 754 | 7 | 60 | - | 31 | 2 | 459.58 | - |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 181 | 264 | - | 547 | 719 | 19 | 52 | - | 24 | 5 | 450.01 | - |
| Ni/Fe | 176 | 256 | 396 | 566 | 731 | 18 | 50 | 20 | 7 | 6 | 152.06 | - |

^a Calculated from Gaussian deconvolution of NH₃-TPD profiles.

^b Mean particle size.

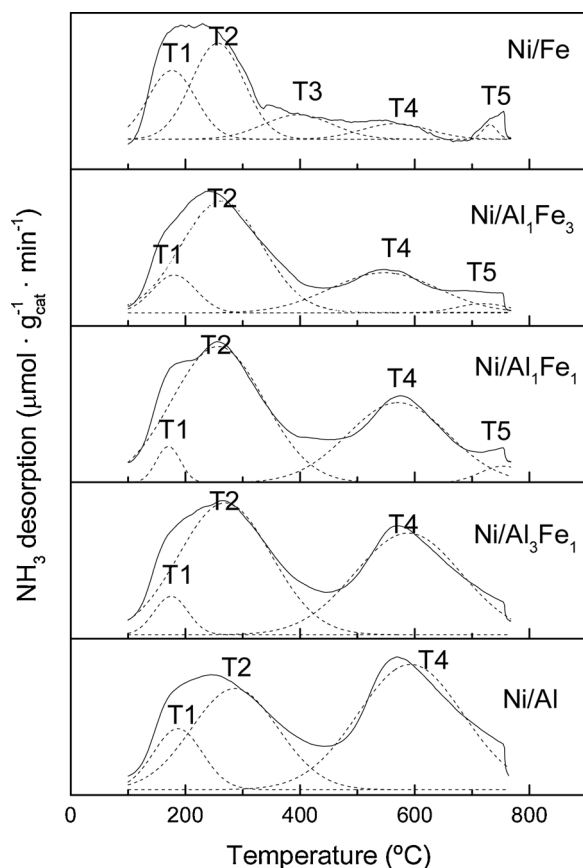


Fig. 7. NH₃-TPD profiles of the calcined catalysts.

Fe₃O₄ (JCPDS 00-001-1111) phases are identified and their content rises with the increase in the Fe content. The NiFe₂O₄ phase (JCPDS 01-086-2267) is identified in the Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts, which is formed during the calcination due to the interaction between NiO and Fe₂O₃ [37]. Furthermore, FeAl₂O₄ (JCPDS 01-086-2320) is observed in the mixed oxide supports (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts). The phases identified in the Ni/Fe catalyst are NiO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄.

Conversely, Fig. 5 (B) and (C) show the XRD patterns of the reduced and used catalysts, respectively. The phases present in the spent catalysts are very similar to the reduced catalysts, except the boehmite phase. The structure of the calcined catalysts changed after the reaction and their prior reduction, becoming more crystalline. The characteristic peaks of the Ni phase at 2θ of 44.5°, 51.8° and 76.4° (JCPDS 01-087-0712) are observed in the Ni/Al catalyst. The boehmite phase (AlOOH) appears with the main reflections at 14.4°, 28.1°, 38.3°, 48.9° and 71.9° (JCPDS 01-074-1895) in the Ni/Al catalyst, as reported by Freitas et al. [34], as well as in the Ni/Al₃Fe₁ and Ni/Al₁Fe₁ catalysts. The boehmite phase is formed from the reaction of Al₂O₃ with H₂O. According to

Freitas et al. [34], the presence of metal particles retards the formation of boehmite from the γ-alumina, and our results corroborate this effect. The reduction in the main boehmite peak at 2θ = 14.4° indicates that the boehmite content decreases with an increase in the Fe content in the catalyst. Besides, the boehmite crystallite size increases from 9 to 24 nm with the increase in the Fe content (Table 4). The average boehmite crystallite sizes are calculated using the Scherrer equation for the boehmite diffraction peak at 2θ = 14.4° [43,44]. The SiO₂ crystalline phase (JCPDS 00-046-1045) was observed in the Ni/Al, Ni/Al₁Fe₃ and Ni/Fe used catalysts. The APH of glycerol reaction takes place in a fixed bed reactor with a mix of catalyst and sand. Therefore, the presence of SiO₂ in the catalysts is a result of the incomplete separation of the catalyst from the sand before the characterization. In addition, the diffraction peaks of FeNi₃ phase at 2θ of 44.1°, 51.4° and 75.7° (JCPDS 03-065-3244) and AlNi₃ phase at 2θ of 43.6°, 50.7° and 75.0° (JCPDS 00-050-1265) could be observed in the Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts. The presence of FeNi₃ phase in the catalysts with mixed oxide supports could favour the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol and the glycerol conversion (Fig. 2) according to the results obtained, where the Ni/Al₃Fe₁ catalyst showed the maximum glycerol conversion (42.31%), carbon yield to gases (6.57 %) and carbon yield to liquids (30.45%). These three catalysts (Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃) show high carbon selectivity to 1,2-propanediol.

The review by Shi et al. [45] explained the benefits of the Ni-Fe nanoparticles in comparison with the Ni monometallic system for the catalytic hydrogenation of organic molecules. Ni-Fe nanoparticles present higher rates and selectivity than Ni monometallic for the hydrogenation of C = C, C = O and C = N bonds. For instance, the Ni₇₅Fe₂₅ formulation favours CO and CO₂ hydrogenation, while the Ni₈₀Fe₂₀ formulation is the most active for dry and steam reforming among other formulations [45]. Li et al. [46] found that the formation of FeNi₃ during the reduction was beneficial for the dry reforming of methane (DRM) reaction. They concluded that the presence of FeNi₃ favoured the DRM reaction because the FeNiAl catalyst had better catalytic behaviour than the NiAl catalyst [46]. Meng et al. [38] reported that the formation of the Ni-Fe alloy during the reduction was an important factor for the CO methanation reaction over the Ni species that existed in the catalyst.

The Fe₃O₄ phase is still observed in the catalysts that contain Fe but its presence in the Ni/Fe catalyst could be minimal due to its total reducibility after the reduction treatment. Moreover, the Fe₂O₃ phase is missing from these catalysts. The diffraction peaks of FeAl₂O₄ are still detected in the mixed oxide supports. In addition, the NiFe₂O₄ phase is still observed in the Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts. The patterns of the Fe₃O₄, FeAl₂O₄ and NiFe₂O₄ are similar, especially the main intensity peak at 2θ of around 36°, thus these phases could be present in the above-mentioned catalysts.

The diffraction peaks at 43.5°, 50.7° and 74.7° and at 44.6°, 65.0° and 82.3° are attributed to taenite (JCPDS 00-047-1417) and kamacite (JCPDS 03-065-7752), respectively, which are detected in the Ni/Fe catalyst. The Ni-Fe alloys (taenite and kamacite) do not favour the APH of glycerol.

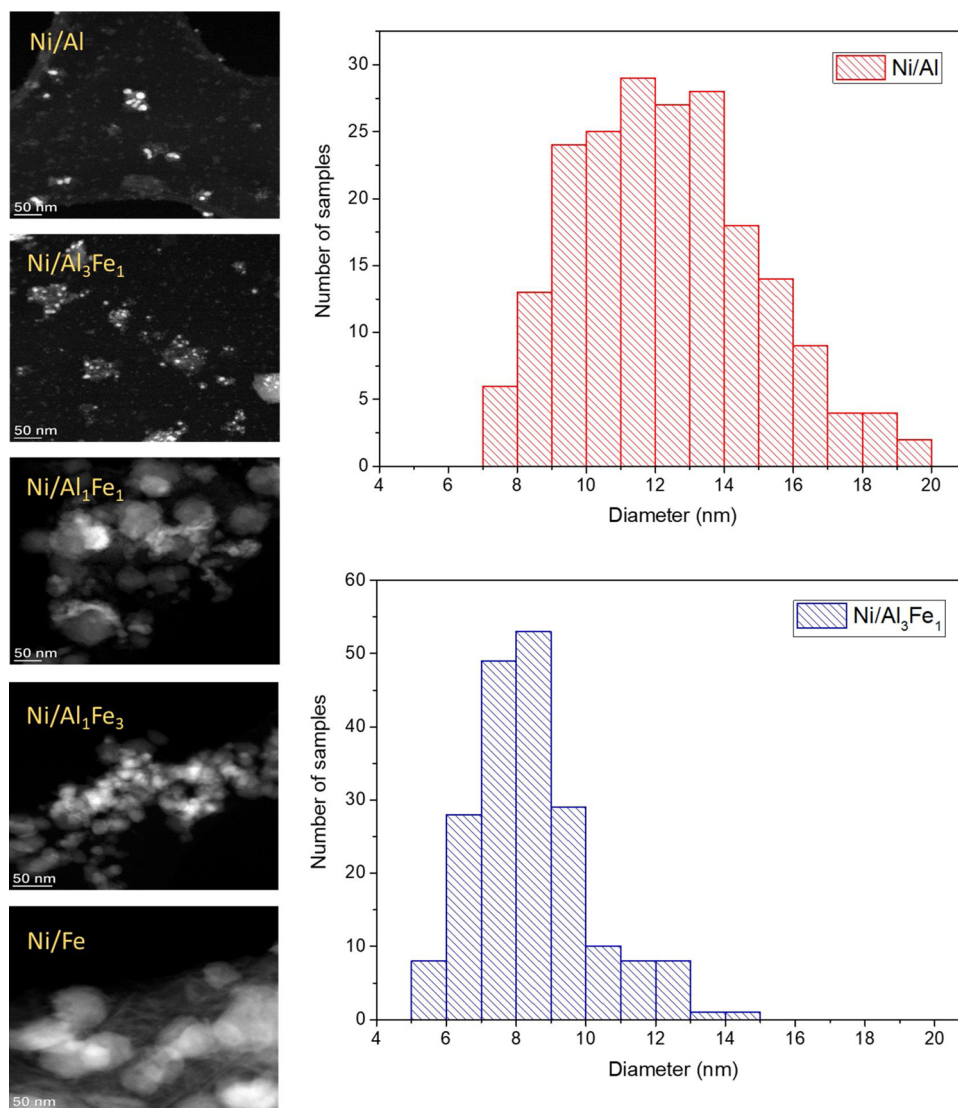


Fig. 8. STEM images of used catalysts and metal particle size distribution of Ni/Al and Ni/Al₃Fe₁ catalysts.

The Ni, FeNi₃ and kamacite average crystallite sizes were calculated using the Scherrer equation for the diffraction peak at $2\theta = 44.5^\circ$, 44.1° and 44.6° , respectively [43,44]. For the Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts, the diffraction peaks of FeNi₃ and AlNi₃ phases are very close and both phases could be found. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst had the smallest crystallite size, and this was the catalyst with highest activity. Although the Ni/Al catalyst had a smaller crystallite than the other two catalysts with mixed oxide supports, these catalysts had a higher activity than the Ni/Al catalyst. This could be because the FeNi₃ phase has an important role in the aqueous phase hydrogenolysis of glycerol (Table 5 (A)). During 3 h of the reaction, deactivation of the catalysts was not appreciated. This means that the catalytic activity is due to the phases present in the reduced catalysts, mainly the Ni metal for the Ni/Al catalyst and FeNi₃ for the catalysts with mixed oxide supports. The reaction time was too short to study the catalyst stability.

The H₂-TPR profiles of the calcined and reduced catalysts are shown in Fig. 6 (A) and (B), respectively. Peaks were observed in the reduced catalysts below 600 °C for the Ni/Al catalyst and 500 °C for the rest. This could be due to the reoxidation of the catalysts during their previous handling at room temperature. In order to clarify the reduction of the phases present in the catalysts, Gaussian-fitting analysis was conducted. Table 5 (A) and (B) present the results of this analysis and the assignation of phases for the calcined and reduced catalysts,

respectively. The assignation of phases was carried out considering the results of the XRD characterization and references from the literature [38,47,48]. The α -type NiO species correspond to NiO phase with weak interaction with the support, while the γ -type NiO species are attributed to the reduction of NiAl₂O₄ phase or Ni phases with strong interaction with the support. The peaks at high temperatures are attributed to the reduction of FeAl₂O₄, NiFe₂O₄ and NiAl₂O₄ phases. For the Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ calcined catalysts, the wide curves centred at 665 and 735 °C, respectively, could be attributed to the reduction of FeAl₂O₄ and NiFe₂O₄.

In general, the peaks in the low temperature range of 200 - 440 °C are attributed to the reduction of the α -type NiO species and the reduction peak of Fe₂O₃ to Fe₃O₄. The peak in the medium temperature range of 440 - 600 °C is ascribed to the reduction peak of Fe₃O₄ to Fe. Moreover, the peak in the temperature range of 550 - 750 °C is assigned to the reduction of the γ -type NiO species [38].

The total reduction of phases that include Ni and Fe during the reduction treatment has been estimated. The total H₂ consumption of the calcined catalyst and the H₂ consumption at temperatures higher than the reduction treatment in the reduced catalyst were calculated. The results show around 60% of total reduction for the Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁ and Ni/Al₁Fe₁ catalysts, 45 % for the Ni/Al₁Fe₃ catalyst and 99% for the Ni/Fe catalyst.

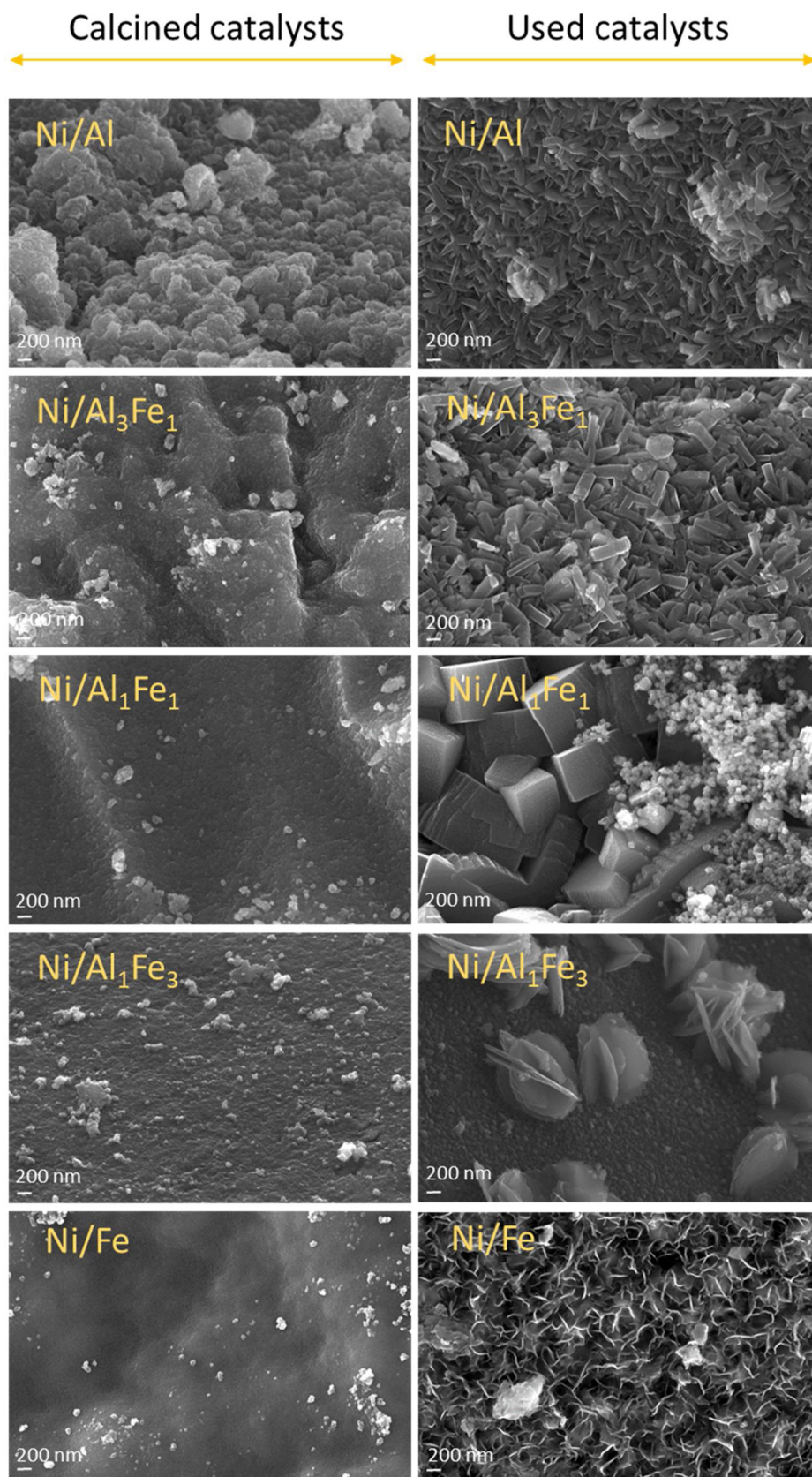


Fig. 9. FESEM images of calcined and used catalysts from left to right.

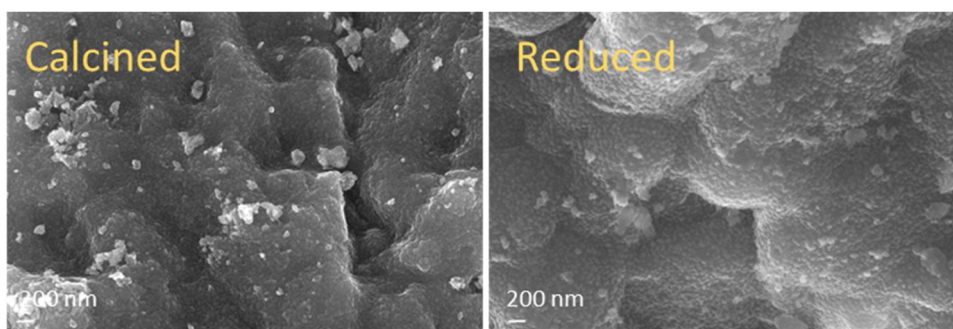


Fig. 10. FESEM images of calcined and reduced Ni/Al₃Fe₁ catalyst from left to right.

The unreduced phases after the reduction treatment are the γ -type NiO species in the Ni/Al catalyst and Fe₃O₄, NiAl₂O₄, FeAl₂O₄ and NiFe₂O₄ in the catalysts with mixed oxide supports. This could indicate that a high proportion of Ni has been reduced. Meng et al. [38] have suggested that the increase in the Fe content improves the reduction of NiO species in Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts. The Ni/Fe catalyst shows that almost the totality of the Ni and Fe phases were reduced.

Under the reaction conditions, the catalysts with mixed oxide supports, Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃, may show a high proportion of reduced Ni phases and the formation of Ni-Fe alloys, such as FeNi₃. This has a positive influence on the catalytic performance, with high glycerol conversion and high selectivity to 1,2-propanediol.

NH₃-TPD was carried out to determine the acidity of the catalyst. In order to demonstrate the kinds of desorption regions, Gaussian-fitting analysis was conducted (Table 6 and Fig. 7). For the Ni/Al and Ni/Al₃Fe₁ catalysts, there are three main regions. For the Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts, there are four. Finally, five different regions can be observed for the Ni/Fe catalyst. The strength of the acid sites can be classified as weak (< 200 °C, T1), low moderate (200–300 °C, T2), moderate (300–450 °C, T3), strong (450–700 °C, T4) and very strong (> 700 °C, T5). According to previous reports [13,25], the acid sites of catalysts include weak acid (< 200 °C), moderate (200 – 450 °C) and strong (450 – 750 °C).

The profiles show that weak, low moderate and strong acid sites are present in all the samples while the moderate acid sites are observed in the Ni/Fe catalyst. Thus, it is possible to deduce that the third peak in the Ni/Fe catalyst is originated by the disappearance of Al. In addition, very strong acid sites are shown only in the Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ and Ni/Fe. The fifth peak increases in intensity when the loading of Fe is higher. The decrease of the Al/Fe molar ratio predominantly decreases the strong acid sites (F4). The Ni/Al displayed 53% strength while Ni/Fe showed 7%. In addition, the total amount of acid sites decreased from 891.65 to 152.06 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$, in accordance with the decrease of Al/Fe molar ratio.

The decrease in the total acidity when the Al/Fe molar ratio decreases is clear. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst shows the highest glycerol conversion, carbon yield to gases and carbon yield to liquids. Moreover, this is the catalyst with the highest H₂ yield. This means that the combination of high acidity, interaction of metals (Ni, Al and Fe), small

crystallite size and surface area stability produces high hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol due to the presence of hydrogen in the reaction medium caused by the partial conversion of glycerol to gases. In contrast, the Ni/Fe catalyst presents the lowest total acidity with almost no conversion of glycerol to gases and the lowest glycerol conversion, which can explain the lack of hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol. The absence of Ni-Al interactions and Ni-Al-Fe interactions could be the reason for the low catalytic activity of the Ni/Fe catalyst. The conversion of glycerol to liquid and gaseous products is required in order to obtain hydrogen that participates in the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol, the desired product. The acidity and metal interaction of Ni-Al-Fe can play a significant role in the catalytic activity.

STEM images of the used catalysts and the metallic particle size distribution of the Ni/Al and Ni/Al₃Fe₁ catalysts are displayed in Fig. 8. The nickel-rich particle size of these samples is measured by image processing software, estimating mean diameter values of approximately 12.3 nm and 8.4 nm for the Ni/Al and Ni/Al₃Fe₁ catalysts, respectively. Around two hundred particles were measured per sample. It was not possible to obtain this nickel-rich particle size for the Ni/Al₁Fe₁, Ni/Al₁Fe₃ and Ni/Fe catalysts. This could be because these catalysts have plate-like particles and non-rigid aggregates, as was observed with the N₂ adsorption technique.

Although the particle sizes determined by STEM are slightly different from those determined by XRD, both techniques have shown the smallest particle size for the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. This result indicates the highest dispersion of nickel in the Ni/Al₃Fe₁ catalyst and this could influence its catalytic performance.

FESEM images of the catalysts (calcined and used) were taken in order to study the morphology of the samples, which are shown in Fig. 9. It is observed that the morphology of the catalysts changed after their use. Moreover, the FESEM images of the used catalysts (Ni/Al, Ni/Al₃Fe₁ and Ni/Al₁Fe₁) show the boehmite morphology, which was identified by the XRD technique. It was observed that the boehmite morphology changed with the variation of the Al content in the catalysts. Denigres et al. [49] reported that the boehmite morphology varies depending on the initial condition of hydrothermal synthesis: being cubes, thick plates, elongated shapes or platelet-like particles.

In addition, the morphology of the reduced Ni/Al₃Fe₁ catalyst, which presented the best performance in the APH of glycerol, was studied in order to analyse the influence of the reduction on the morphology of this catalyst. There are almost no differences between the morphology of the calcined and reduced catalyst (Fig. 10).

Additionally, elemental analysis of the spent catalysts was performed in order to determine the formation of coke. It was observed that the Ni/Al₃Fe₁, Ni/Al₁Fe₁ and Ni/Al₁Fe₃ catalysts present less coke formation expressed using the ratio $\text{mg C}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{g}_{\text{glycerol reacted}})$ than the Ni/Al and Ni/Fe catalysts (Table 7). The catalysts with mixed oxide supports produced higher catalytic activity and less coke formation than the Ni/Al and Ni/Fe catalysts.

Table 7

Elemental analysis results of the used catalysts.

| | C (wt.%) | H (wt.%) | Ratio mg C/(g _{catalyst} ·g _{glycerol reacted}) |
|------------------------------------|-------------|-------------|---|
| Ni/Al | 3.70 | 1.53 | 8.76 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ | 3.78 | 1.61 | 5.22 |
| Ni/Al ₁ Fe ₁ | 3.13 | 1.09 | 5.42 |
| Ni/Al ₁ Fe ₃ | 2.61 | 0.65 | 4.91 |
| Ni/Fe | 2.01 | 0.49 | 38.94 |

4. Conclusions

Different Ni/Al-Fe catalysts synthesized by co-precipitation, changing the molar ratio of Al/Fe and their physicochemical characteristics, were studied. The decrease of the Al/Fe molar ratio reduced the surface area values, the Ni/Al₃Fe₁ catalyst showing the least reduction but an increase in the average pore diameter. This catalyst had considerable morphology stability despite the severe hydrothermal conditions it suffered during the reaction, and it had the smallest crystallite size. Furthermore, the increase in the Fe content in the catalyst reduced the formation of boehmite and favoured the Ni reducibility at low temperatures. The increase in the Fe content and the decrease in the Al content diminished the strong acid sites and the total number of acid sites. High interaction between metals were detected with phases such as FeNi₃, AlNi₃ and Ni-Fe alloys. The mixed oxide supports produced higher catalytic activity and less coke formation than the Ni/Al and Ni/Fe catalysts.

The Ni/Al₃Fe₁ catalyst showed the maximum glycerol conversion (42.31 %), carbon yield to gases (6.57 %) and carbon yield to liquids (30.45%). 1,2-propanediol was the value-added product with the highest carbon selectivity (70.89%). The catalytic activity decreased in the following order: Ni/Al₃Fe₁ > Ni/Al₁Fe₁ > Ni/Al₁Fe₃ > Ni/Al > Ni/Fe. The presence of FeNi₃ phase in the catalysts could favour the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol and the glycerol conversion. Conversely, the Ni-Fe alloys (taenite and kamacite) do not favour the APH of glycerol.

CRedit authorship contribution statement

R. Raso: Investigation, Methodology, Formal analysis, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **L. García:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Supervision, Writing - review & editing, Funding acquisition. **J. Ruiz:** Formal analysis, Writing - review & editing. **M. Oliva:** Writing - review & editing. **J. Arauzo:** Supervision, Writing - review & editing, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

Acknowledgments

The authors wish to express their gratitude to the AEI/FEDER, UE (project CTQ2017-86893-R) for providing financial support for the work. The authors acknowledge the funding from the Aragón Government (ref. T22_20R), co-funded by FEDER 2014-2020 "Construyendo Europa desde Aragón". The authors would also like to acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI of the Universidad de Zaragoza.

References

- [1] T. Mahlia, Z. Syazmi, M. Mofijur, A. Abas, M. Bilad, H. Ong, A. Silitonga, Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 118 (2020).
- [2] M.K. Awasthi, S. Sarsaiya, A. Patel, A. Juneja, R.P. Singh, B. Yan, S.K. Awasthi, A. Jain, T. Liu, Y. Duan, A. Pandey, Z. Zhang, M.J. Taherzadeh, Refining biomass residues for sustainable energy and bio-products: An assessment of technology, its importance, and strategic applications in circular bio-economy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 127 (2020) 109876.
- [3] C. Quispe, C. Coronado, J. Carvalho, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 475–493.
- [4] S. Chozhavendhan, M.V.P. Singh, B. Fransila, R.P. Kumar, G.K. Devi, A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 1-2 (2020) 1–6.
- [5] J. Remon, J. Gimenez, A. Valiente, L. Garcia, 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.
- [6] C. Zhou, H. Zhao, D. Tong, L. Wu, W. Yu, Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 55 (2013) 369–453.
- [7] A. Morales-Marin, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz, C.T. Environm, Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature, *Applied Catalysis B-Environmental* 244 (2019) 931–945.
- [8] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *Journal of Catalysis* 303 (2013) 70–79.
- [9] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, P. Arias, Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen - A critical review, *European Journal of Lipid Science and Technology* 115 (2013) 9–27.
- [10] M. Monteiro, C. Kugelmeier, R. Pinheiro, M. Batalha, A. Cesar, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 88 (2018) 109–122.
- [11] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, US Department of Energy (US), United States, 2004.
- [12] N. Pandhare, S. Pudi, P. Biswas, S. Sinha, Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over gamma-Al₂O₃ supported copper or nickel monometallic and copper-nickel bimetallic catalysts, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61 (2016) 90–96.
- [13] F. Cai, D. Pan, 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.
- [14] V. Yfanti, E. Vasiliadou, S. Sklari, A. Lemonidou, Hydrodeoxygenation of glycerol with in situ H₂ formation over Pt catalysts supported on Fe modified Al₂O₃: effect of Fe loading, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92 (2017) 2236–2245.
- [15] M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G. Suppes, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis a-General* 281 (2005) 225–231.
- [16] L. Garcia, 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.
- [17] M.H. Mohamad, R. Awang, W.M.Z.W. Yunus, A Review of Acetol: Application and Production, *American Journal of Applied Sciences* 11 (2011) 1135–1139.
- [18] A. Soares, H. Atia, U. Armbruster, F. Passos, A. Martin, Platinum, palladium and nickel supported on Fe₃O₄ as catalysts for glycerol aqueous-phase hydrogenolysis and reforming, *Applied Catalysis a-General* 548 (2017) 179–190.
- [19] D. Roy, B. Subramaniam, R. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today* 156 (2010) 31–37.
- [20] F. Bossola, X. Pereira-Hernandez, C. Evangelisti, Y. Wang, V. Dal Santo, Investigation of the promoting effect of Mn on a Pt/C catalyst for the steam and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis* 349 (2017) 75–83.
- [21] J. Callison, N. Subramanian, S. Rogers, A. Chutia, D. Gianolio, C. Catlow, P. Wells, N. Dimitratos, Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles, *Applied Catalysis B-Environmental* 238 (2018) 618–628.
- [22] W. Zhou, Y. Zhao, S. Wang, X. Ma, The effect of metal properties on the reaction routes of glycerol hydrogenolysis over platinum and ruthenium catalysts, *Catalysis Today* 298 (2017) 2–8.
- [23] E. Maris, R. Davis, Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 328–337.
- [24] 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.
- [25] R. Chimentao, B. Miranda, D. Ruiz, F. Gispert-Guirado, F. Medina, J. Llorca, J. Santos, Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis, *Journal of Energy Chemistry* 42 (2020) 185–194.
- [26] B. Miranda, R. Chimentao, J. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F. Bonillo, J. Sueiras, Conversion of glycerol over 10%Ni/gamma-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B-Environmental* 147 (2014) 464–480.
- [27] A. Seretis, P. Tsiakaras, Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO₂-Al₂O₃ supported nickel catalyst, *Fuel Processing Technology* 142 (2016) 135–146.
- [28] F. Bastan, M. Kazemini, A. Larimi, H. Maleki, Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 614–621.
- [29] M. El Doukkali, A. Iriondo, N. Miletic, J. Cambra, P. Arias, Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing gamma-Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 23617–23630.
- [30] R. Manfro, A. da Costa, N. Ribeiro, M. Souza, Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 330–335.
- [31] A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz, C.T. Environm, Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental* 239 (2018) 86–101.
- [32] A. Kant, Y. He, A. Jawad, X. Li, F. Rezaei, J. Smith, A. Rownaghi, Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 1–8.
- [33] J. Remon, C. Jaraute-Cordoba, L. Garcia, 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.
- [34] I. Freitas, R. Manfro, M. Souza, Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental* 220 (2018) 31–41.
- [35] A. Soares, G. Perez, F. Passos, Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming, *Applied Catalysis B-Environmental* 185 (2016) 77–87.
- [36] I. Jimenez-Morales, F. Vila, R. Mariscal, A. Jimenez-Lopez, Hydrogenolysis of glycerol to obtain 1,2-propanediol on Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental* 117 (2012) 253–259.
- [37] G. Wang, Y. Jin, G. Liu, Y. Li, Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst, *Energy & Fuels* 27 (2013) 4448–4456.
- [38] F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui, H. Zheng, Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation, *Journal of Chemistry* (2014).
- [39] J.F. Blais, Z. Djedidi, R.B. Cheikh, R.D. Tyagi, G. Mercier, Metals Precipitation from Effluents: Review, Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management 12 (2008) 135–149.
- [40] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- [41] C. Garcia-Sancho, R. Guil-Lopez, A. Sebastian-Lopez, R. Navarro, J. Fierro, Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 9607–9621.
- [42] L. Alzamora, J. Ross, E. Kruissink, L. Vanreijen, Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high-temperature .2. Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 77 (1981) 665–681.
- [43] F. Muniz, M. Miranda, C. dos Santos, J. Sasaki, The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction, *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances* 72 (2016) 385–390.
- [44] V. Uvarov, I. Popov, Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Materials Characterization* 85 (2013) 111–123.
- [45] D. Shi, R. Wojcieszak, S. Paul, E. Marceau, Ni Promotion by Fe: What Benefits for Catalytic Hydrogenation? *Catalysts* 9 (2019).
- [46] B. Li, Y. Luo, B. Li, X. Yuan, X. Wang, Catalytic performance of iron-promoted nickel-based ordered mesoporous alumina FeNiAl catalysts in dry reforming of methane, *Fuel Processing Technology* 193 (2019) 348–360.
- [47] K. Kim, B. Kwak, N. Park, T. Lee, S. Lee, M. Kang, Effective hydrogen production from propane steam reforming over bimetallic co-doped NiFe/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 46 (2017) 324–336.
- [48] A.C.P. Borges, J.A. Onwundili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S. Vieira de Melo, E. Torres, Catalytic Properties and Recycling of NiFe₂O₄ Catalyst for Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Eucalyptus Wood Chips, *Energies* 13 (2020) 4553.
- [49] R. Denigres, G. Rocha, C. Montes, A. Vieira-Coelho, Synthesis and Characterization of Boehmites Obtained from Gibbsite in Presence of Different Environments, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 19 (2016) 659–668.

Artículo II (*Article II*)

R. Raso, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Study of Ni/Al-Fe Catalyst Stability in the Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol, *Catalysts*, 10 (2020) 1482. DOI: 10.3390/catal10121482.

Article

Study of Ni/Al-Fe Catalyst Stability in the Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol

Raquel Raso, Lucia García * , Joaquín Ruiz, Miriam Oliva and Jesús Arauzo

Thermochemical Processes Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, Spain; rroka@unizar.es (R.R.); rruizp@unizar.es (J.R.); miroliva@unizar.es (M.O.); jarauzo@unizar.es (J.A.)

* Correspondence: luciag@unizar.es

Received: 25 November 2020; Accepted: 17 December 2020; Published: 18 December 2020



Abstract: The present work studied the stability and reusability of Ni/Al-Fe catalyst in the aqueous phase hydrogenolysis of glycerol without external hydrogen addition. The catalyst based on 28 molar % of Ni with 3/1 molar ratio of Al/Fe was prepared through co-precipitation. This catalyst presented the best performance in our last study which compares several Ni/Al-Fe catalysts with different molar ratios of Al/Fe. To see the influence of the pressurized water on the physicochemical characteristics of Ni/Al-Fe catalyst, a test of up to 9 h has been carried out. Fresh and used catalysts were characterized by various techniques: X-ray Diffraction (XRD), N₂-physisorption, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and STEM. Glycerol conversion and carbon yield to gases and liquids did not vary significantly when compared at 3 h and 9 h. Furthermore, the morphology of the catalyst remains stable after continuous recycling under severe hydrothermal conditions. The nickel rich phase of the catalyst, which was determined by XRD and scanning transmission electron microscopy (STEM) techniques, showed a stable size after 9 h under reaction.

Keywords: glycerol; in situ hydrogen; fixed bed; stability

1. Introduction

Nowadays, the production of biodiesel has been given considerable attention due to the growing concerns regarding environmental contamination and the depletion of existing fossil fuel reserves. Biodiesel is mainly produced by transesterification, where several triglycerides (vegetable oils, animal fats or waste oils, among others) react with an alcohol such as methanol or ethanol in the presence of a catalyst. From the biodiesel production, glycerol is obtained as a subproduct; about 0.1 ton is generated for every 1 ton of biodiesel. The surplus glycerol negatively affects the economics of the biodiesel industry [1–3]. Therefore, the conversion of glycerol into value-added products, such as H₂ and 1,2-propanediol, among others, is a method to improve the economics of biodiesel as it has been the case during the last decade. Many works have been published on aqueous phase hydrogenolysis (APH) of glycerol using different catalysts such as: noble metals (Pt, Ru, Pd or Rh), transition metals (Ni, Cu or Zr) and bi-metallics (Ni-Cu or Pt-Fe) supported on activated carbon, several oxides, or mixed oxides [4–18].

In recent years, Ni-based catalysts have attracted considerable attention due to their low price and high activity [19,20]. However, the major disadvantage of Ni-based catalysts is the low stability because of coke deposition and Ni sintering which cause catalyst deactivation and block the catalytic active sites and catalyst pores [15,19]. Hence, work continues on the development of multi-functional catalysts with coking inhibition, anti-sintering, significant activity, and stability [19]. Bastan et al. [21] found that mixed-oxide catalysts (Ni/Al_xMg_y) and the Ni/Mg catalyst were relatively more stable for 25 h of reaction time than the Ni/Al catalyst. Moreover, the mixed-oxide catalysts demonstrated best glycerol

conversion and selectivity towards H_2 production in comparison to the Ni/Al and Ni/Mg catalysts in the following order: $Ni/Al_2Mg_1 > Ni/Al_1Mg_1 > Ni/Al_1Mg_2 > Ni/Al > Ni/Mg$. Therefore, the results revealed that the mixed oxide supports had a good stability and activity in converting biomass into hydrogen through aqueous phase reforming of glycerol [21]. In addition, Fan et al. [22] found that Mg-Al oxide supported Ni catalyst ($Ni/Mg_2Al(O)$), indicated higher activity at low reaction temperature and had a much better thermal stability (for 8 h of reaction duration at 700 °C) than the Ni/MgO and Ni/Al₂O₃ catalysts, respectively, for synthetic natural gas from syngas. In our previous study [18], we showed that mixed-oxide catalysts (Ni/Al_xFe_y) showed a better catalyst performance than the Ni/Al and Ni/Fe catalysts, with the Ni/Al₃Fe₁ catalyst being the best for hydrogenolysis of glycerol. Consequently, this work studied the stability and reusability of Ni/Al-Fe catalyst, in particular the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. In addition, the effect of pressurized water on the physicochemical characteristics of the catalyst was examined. Fresh and used catalysts were characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), N₂-physisorption, FESEM, and scanning transmission electron microscopy (STEM).

2. Results and Discussion

2.1. Catalyst Stability and Reusability Study

In this work, the stability and reusability of Ni/Al₃Fe₁ catalyst for aqueous phase hydrogenolysis of glycerol without hydrogen addition was studied at 227 °C and 34 absolute bars, with 10% glycerol in deionized water as feed for 1 h and upon 3 successive runs of duration of 3 h each (9 h of total reaction time). Figure 1 shows the glycerol conversion and carbon yield to gases and liquids. The carbon yield to gas or liquids is calculated as the percentage of the carbon fed into glycerol that is converted to gas or liquids. In Section 3.2, this is explained in depth. Clearly Ni/Al₃Fe₁ catalyst maintained catalytic activity over successive runs. Carbon yield to gases and liquids and glycerol conversion did not vary significantly when compared at 3 h and 9 h. Thus, the behavior of the catalyst was quite stable during a period of 9 h. In addition, this catalyst shows more selectivity for liquid products than for gas products. The values of the glycerol conversion and carbon yield to liquids and gases are between 41%–52%, 23%–29% and 5%–10%, respectively. Carbon yield to liquids at 1, 3, 6 and 9 h is in experimental error because of the overlapping of error bars. Glycerol conversion and carbon yield to gases at 6 h show a slightly high value.

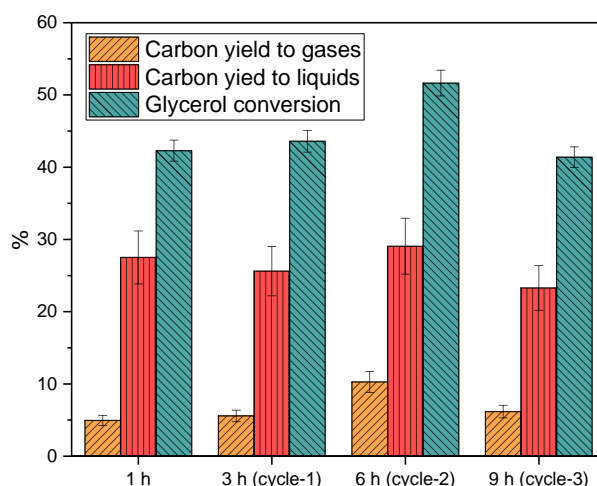


Figure 1. Glycerol conversion and carbon yield to gases and liquids.

Consequently, Figure 2 shows the carbon selectivity to liquids for the different experiments. It is observed that the main liquid products are 1,2-propanediol, acetol, ethylene glycol and ethanol, 1,2-propanediol having the highest value at between 61–71%. A low amount of methanol and acetic acid is obtained. There was a slight decrease in the amount of acetol with increasing reaction time.

Meanwhile the amount of ethylene glycol increased. In addition, a slight increase in the amount of ethanol and methanol was observed with increasing reaction time, while the 1,2-propanediol and acetic acid practically remained constant. It is well known that there are two main routes to obtain the liquid products during the APH of glycerol (Scheme 1). Route 1 is the formation of acetol by the dehydration of glycerol and 1,2-propanediol production by subsequent hydrogenation of acetol. This is the main route in hydrogenolysis of glycerol. Route 2 is the production of glyceraldehyde by the dehydrogenation of glycerol and then its consequent de-carbonylation to form ethylene glycol. Then, ethanol and methanol can be generated by dehydration/hydrogenation and dehydrogenation/de-carbonylation of ethylene glycol, respectively. Ethanol can also produce acetic acid [7,23]. According to the results obtained, it is possible that route 2 was favoured with an increase of reaction time and could occur after 6 h of reaction, corroborated with the results of glycerol conversion and carbon yield to gases and liquids.

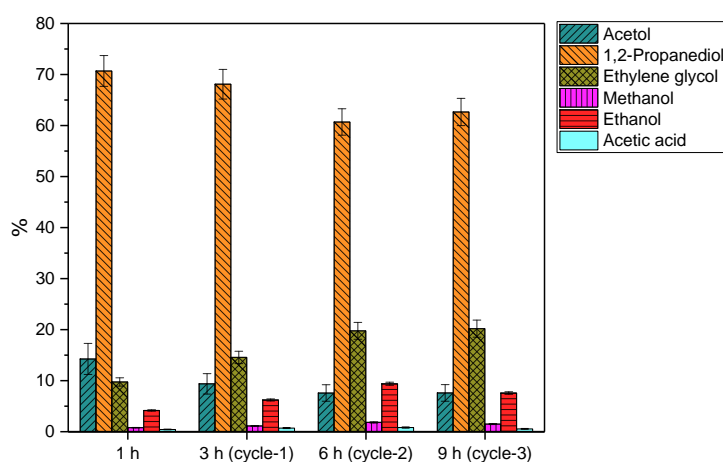
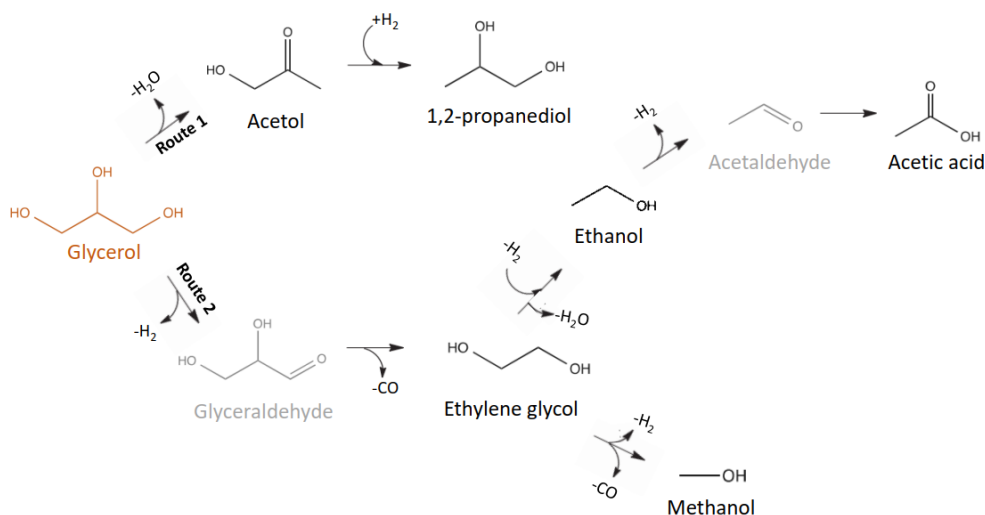


Figure 2. Carbon selectivity to liquids.



Scheme 1. The two main routes to obtain the liquid products during the aqueous phase hydrogenolysis (APH) of glycerol.

In addition, the liquid products were submitted to ICP-OES analysis to determine if metal had been leached after the APH reaction of glycerol takes place. Trace amounts of Ni, Al and Fe were detected in the liquid product (Figure 3). The % presented on Figure 3 represents the accumulated amount of leached metal. This is the percentage for each metal of total leached amount with respect to the initial amount in the catalyst. It is observed that Al in very low amounts is the only metal leached when H_2O is fed into the reactor. Fe is the metal that leached the most and then Ni. The explanation for this could be that the leaching took place during the APH reaction because of the acid nature of the reaction

medium. Collected liquid products had a pH of around 4 as reported by Morales-Marín et al. [20]. This pH can be a consequence of the dissolved CO₂ and/or the presence of soluble oxygenated compounds generated in the APH reaction of glycerol [20,24]. Arandia et al. [25] reported a significant metal leaching when the feedstock included acetic acid. Under these conditions, no effect on the deactivation catalyst is observed with the amount of metal leaching. Additionally, it could be that Fe delayed the deactivation of the Ni-based catalyst [26] because of the unvarying results of the catalyst performance. The leaching of 4% Fe after 9 h of run could indicate that the Fe is present in excess in the catalyst.

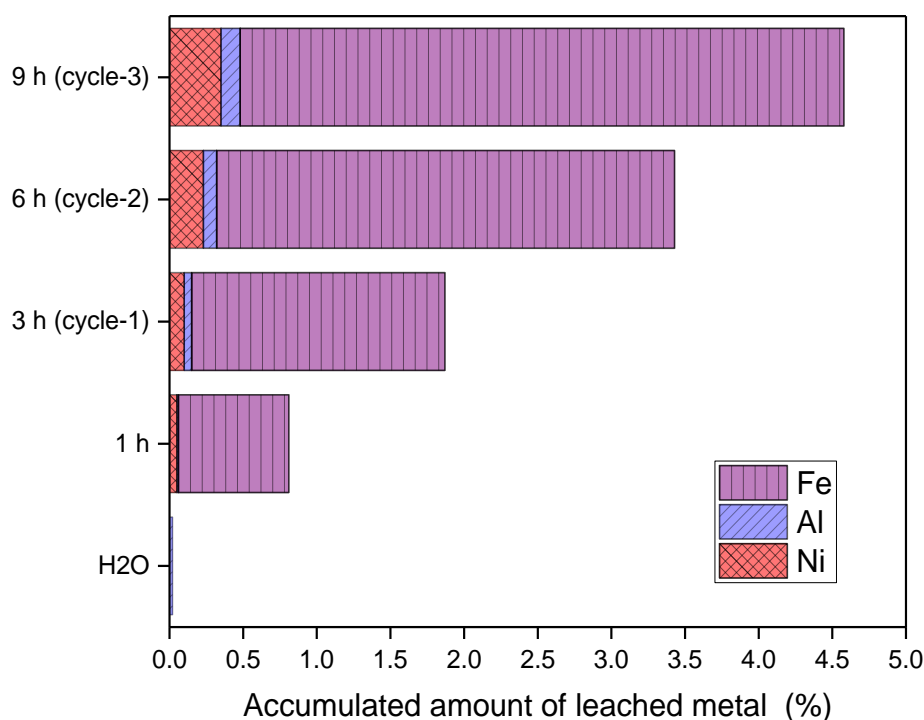


Figure 3. Metal leached after APH of glycerol takes place.

It is well known that metal leaching, metal particles sintering, the adsorption of organic species, carbon formation, etc., are considered the reasons for the catalyst deactivation [6,27,28]. Metal particles sintering has been studied by XRD technique and the results are shown in the following section.

Furthermore, elemental analysis of the 1 h and 9 h samples was performed to determine the coke formation. It is observed that the % of C and H did not vary between the samples. About 2.6 wt.% C and 1.7 wt.% H are obtained. Moreover, it is analyzed that the ratio $\text{mg C/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{g}_{\text{glycerol reacted}}$ decreased with an increase in reaction time from 10.79 to 1.13 for 1 h and 9 h, respectively. That means that coke formation does not increase after prolonged contact time.

It is observed that glycerol conversion and carbon yield to gases at 6 h show a slightly high value. Moreover, higher carbon selectivity to ethylene glycol is observed at 6 h than at lower time-on-stream. These two facts could be explained considering the obtained results: Fe is leached in higher proportion than Ni, the leached Fe could provide more active centres with Ni and these centres, rich in Ni, could favour the route 2. We do not have characterization results to demonstrate this, so it is just a hypothesis. Ni has the capability to break the C-C bond effectively towards ethylene glycol production [13].

2.2. Catalyst Characterization

The XRD patterns of fresh and used samples are presented in Figure 4. The NiO (bunsenite, JCPDS 00-001-1239), γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-029-0063), NiAl₂O₄ (JCPDS 00-010-0339), Fe₂O₃ (JCPDS 00-001-1053), Fe₃O₄ (JCPDS 00-001-1111) and FeAl₂O₄ (JCPDS 01-086-2320) phases are observed in the calcined sample. Contrariwise, there are not differences between the XRD patterns of the reduced sample with

the used samples except for the presence of the boehmite phase (JCPDS 01-074-1895) in the spent samples. In addition, the NiO and Fe₂O₃ phases were missing after the reduction of the catalyst and the FeNi₃ (JCPDS 03-065-3244) and AlNi₃ (JCPDS 00-050-1265) phases appeared.

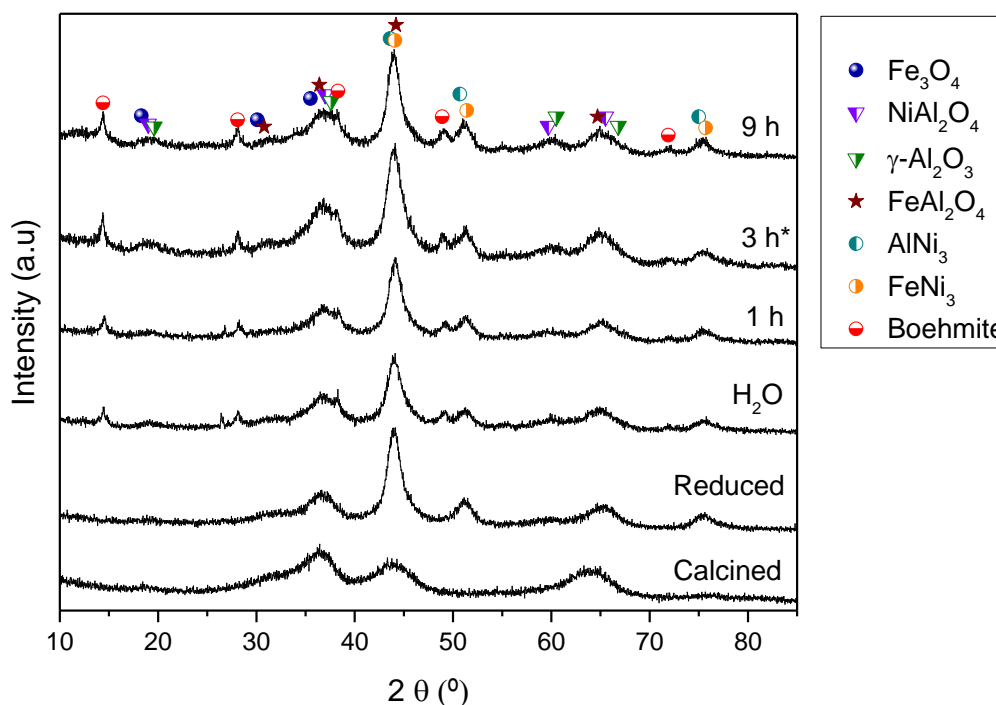


Figure 4. X-ray Diffraction (XRD) patterns of fresh and used samples. * Raso et al. [18].

The formation of the FeNi₃ phase after the activation step by catalyst reduction has shown a relevant role in the conversion of glycerol into 1,2-propanediol [18]. All samples present approximately the same FeNi₃ crystallite size from the reduced to 9 h sample (Table 1). This means the Ni/Al₃Fe₁ catalyst is stable, in concordance with the results of catalyst performance.

Table 1. Textural properties, FeNi₃ crystallite size and scanning transmission electron microscopy (STEM) results of the samples. Boehmite crystallite size.

| Sample | S _{BET} ¹ (m ² /g) | V _p ² (cm ³ /g) | d _p ² (nm) | FeNi ₃ ³ (nm) | STEM ⁴ (nm) | Boehmite ⁵ (nm) |
|-----------------------|--|---|-------------------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|
| Calcined ⁶ | 222 | 0.211 | 3.93 | - | - | - |
| Reduced | 168 | 0.262 | 6.25 | 5 | 8.2 | - |
| H ₂ O | 207 | 0.192 | 5.40 | 5 | 8.4 | 14 |
| 1 h | 210 | 0.189 | 4.75 | 6 | 8.5 | 11 |
| 3 h ⁶ | 215 | 0.151 | 3.94 | 5 | 8.4 | 15 |
| 9 h | 210 | 0.153 | 4.18 | 6 | 8.2 | 17 |

¹ The Brunauer, Emmett and Teller (BET) method. ² BJH adsorption method. ³ FeNi₃ crystallite size calculated from Scherrer equation. ⁴ Mean particle size of nickel-rich phase. ⁵ Boehmite crystallite size calculated from Scherrer equation. ⁶ Raso et al. [18].

The boehmite is observed before the APH reaction takes place (Figure 4: H₂O sample). This means that the water used to stabilize the system (at temperature and pressure of APH of glycerol) is the main factor for the boehmite formation. It is obtained by the reaction of Al₂O₃ with H₂O. In addition, the boehmite crystallite size was between 11 to 17 nm (Table 1).

Despite leached metal, a high level of performance is obtained after 9 h of reaction time that could be due to excess of Fe in the catalyst as was cited above. A detailed analysis of Figure 4 does not

show significant differences in the XRD patterns for the used catalyst for 1, 3 and 9 h. Because the samples present low crystallinity, it is not possible to propose which is the crystalline phase of the Fe that is leached. Perhaps, the leached Fe could be present in an amorphous phase not detected by XRD. The obtained results could indicate that the leached Fe does not show a catalytic effect in the reaction.

Figure 5 shows the N_2 adsorption-desorption isotherms of fresh and used samples. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification [29], these isotherms correspond to the type IV, characteristic of mesoporous materials with a hysteresis loop that occurred after $p/p_0 = 0.4$. The samples present a hysteresis of type H_2 which is typical of mesoporous materials with interconnected pores of different shape and size [29].

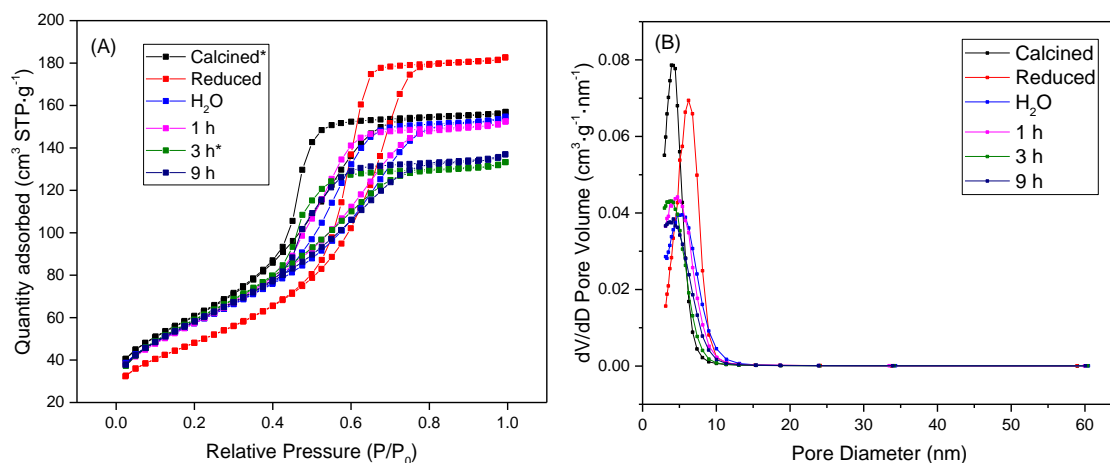


Figure 5. (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorption pore size distribution of fresh and used samples. * Raso et al. [18].

Table 1 shows the textural properties of fresh and used samples. The Brunauer, Emmett and Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods have been employed. It is observed that after reduction, the pore diameter increased by around 59% and the specific area declined up to 24%, caused by the migration of the metallic Ni from the $NiAl_2O_4$ lattice to the surface. Then, the specific area of spent samples increased and there are almost no differences between them (H_2O , 1 h, 3 h and 9 h). This behavior could be due to the boehmite leaching from the catalyst surface. It is well known that γ -alumina could be hydrated to a boehmite or gibbsite phase under hydrothermal conditions, because hydroxides are thermodynamically more stable than γ -alumina [24]. The increased surface area could benefit the stability of the catalyst [30]. Conversely, the pore diameter and volume decrease with the reaction time until 3 h and at this moment they remain approximately constant.

Figure 6 shows the STEM images and metal particle size distribution of the reduced and used samples. The nickel-rich particle size of the samples is measured by image processing software. Around one hundred particles were measured per sample. It was observed that the mean diameter values for the reduced and used samples (H_2O , 1 h, 9 h) were around 8 nm, as reported by Raso et al. [18] for this type of catalyst used during 3 h of reaction. This means that the Ni/Al_3Fe_1 catalyst is stable during 9 h of aqueous phase hydrogenolysis of glycerol, as was observed during the catalyst test and corroborated with the XRD technique.

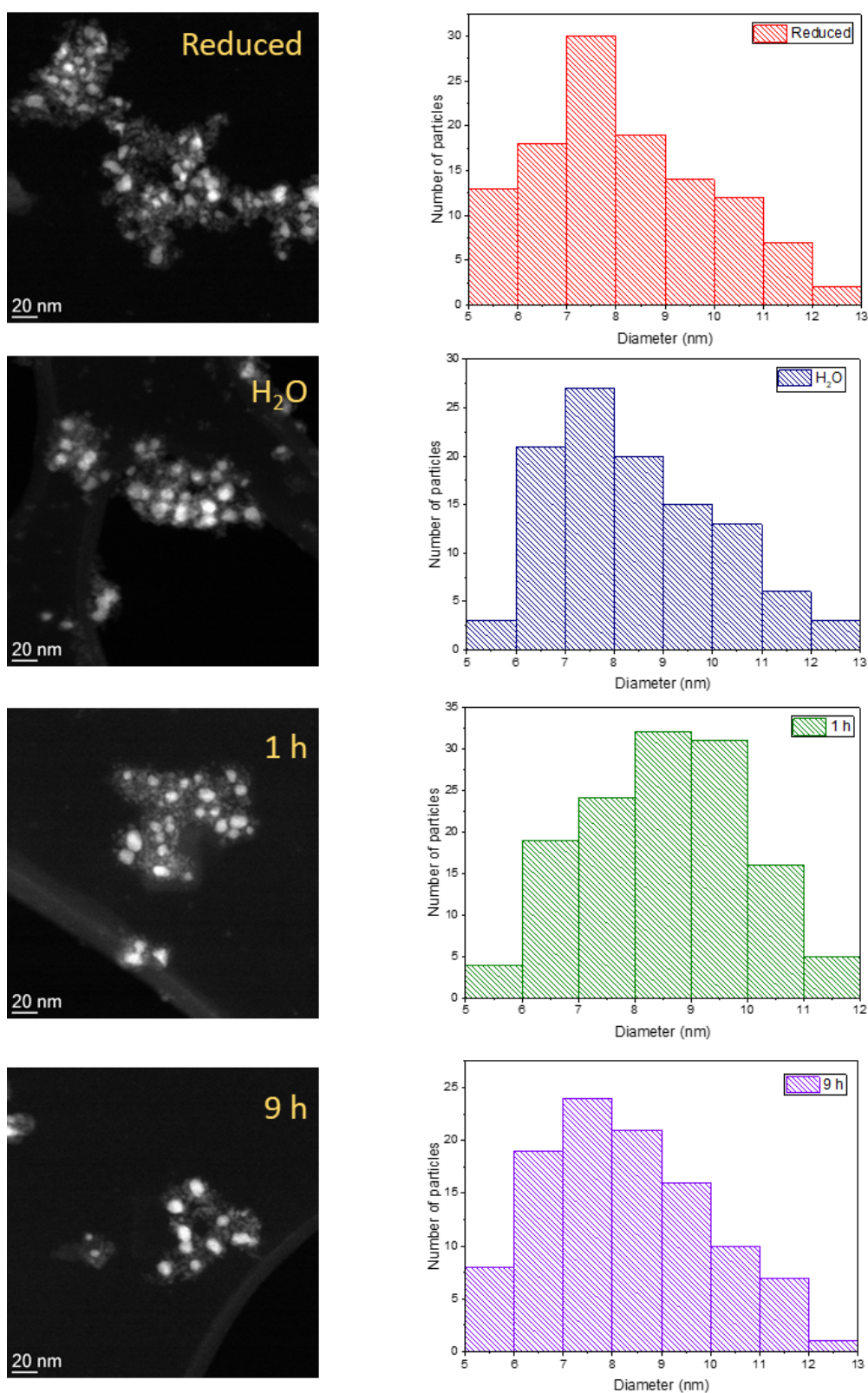


Figure 6. STEM images and metal particle size distribution of the reduced and used samples (H₂O, 1 h and 9 h).

Figure 7 shows the field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the reduced and used samples. It is observed that the morphology of Ni/Al₃Fe₁ catalyst changes after its use. There is almost no difference between the used samples with differences in treatment from just feeding water into the reactor until 9 h of reaction. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst presented considerable morphology stability despite the hydrothermal conditions that occur during the reaction [18].

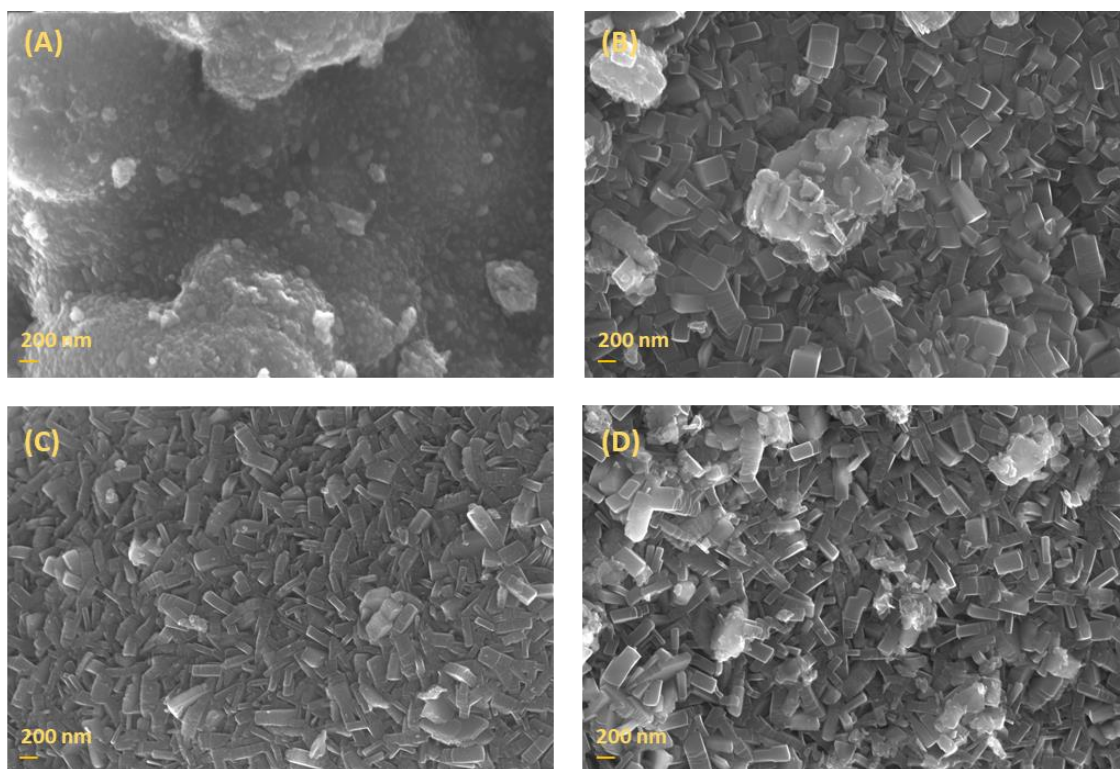


Figure 7. FESEM images of the reduced (A) and used samples: H₂O (B), 1 h (C) and 9 h (D).

Single atom alloy catalysts were employed by Zhang et al. [31] in 1,2-propanediol production by glycerol hydrogenolysis. The PtCu single atom alloy catalyst showed excellent catalytic performance. Single atom alloy catalysts are a promising area to be investigated due to the beneficial effect of metal dispersion and the synergistic effect when combining two active metals [32]. This is a relevant field that should be explored for Ni/Al-Fe catalysts in order to develop more active, selective and stable catalysts for 1,2-propanediol by glycerol hydrogenolysis.

3. Materials and Methods

3.1. Catalyst Preparation and Characterization

The Ni/Al-Fe catalyst with 28 molar % of Ni and 3/1 of molar ratio of Al/Fe was prepared by the co-precipitation method as reported earlier and the catalyst was named Ni/Al₃Fe₁ [18]. It was calcined at 500 °C during 3 h. The catalyst was sieved to a mesh size of 160–315 μm. It was characterized by various methods such as N₂-physisorption, X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), after calcination, reduction, feeding H₂O and different time of reaction (1 and 9 h). Detailed catalyst characterization procedure is described in our previous communication [18].

3.2. Catalyst Tests

The study of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst stability was carried out in a continuous pressurized fixed bed reactor at 1 h of reaction and upon 3 successive runs at 227 °C and 34 absolute bar. The experimental

system was developed and designed by PID (Process Integral Development Eng. & Tech, Madrid, Spain). It consists mainly of a stainless-steel tubular reactor (inner diameter of 9 mm) heated up by means an electric furnace and a micrometric valve, which regulates the pressure system. The fixed bed is constituted of a mixture of catalyst (2 g) and inert sand (5 g) with the same mesh size (160–315 μm) and is put inside the tubular reactor between quartz wool supports. The feeding was an aqueous solution of 10 wt.% glycerol (purity: $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) in deionized water during the reaction of aqueous phase hydrogenolysis of glycerol, that was fed into the reactor by using a high-performance liquid chromatography (HPLC) pump (Gilson 307 HPLC Piston Pump, Champaign, IL, USA). The total flow was 1 mL/min with the mass of catalyst/glycerol mass flow rate ratio (W/m) of 20 $\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{min} / \text{g}_{\text{glycerol}}$.

Prior to the start the experiments, the calcined catalyst was reduced in situ at 500 °C during 1 h using a H_2 stream of 100 cm^3 (STP)/min. The reduction temperature was established from the catalyst characterization results by H_2 -TPR [18]. Then, before starting the reaction, deionized water with a flow rate of 1 mL/min was fed to stabilize temperature and pressure to reaction conditions for about 2 h. Hence, in this work the influence of the water on the physicochemical characteristics of Ni/Al₃Fe₁ catalyst was studied.

The reaction products (gas and liquid) exiting from the reactor is depressurised by means of the micrometric valve and arrives at the condensation system. The condensation system consists of four condensers and the first one was employed to collect the water used to stabilize the system. The other condensers were used to gather the liquid products. The exit gas mixture (N_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6 and C_3H_8) was analysed online by means of an Agilent 490 Micro-GC equipped with Thermal Conductivity Detectors (TCD) (Santa Clara, CA, USA). The liquid products (methanol (MeOH), ethanol (EtOH), acetol, acetic acid, 1,2-propanediol (1,2-PDO), ethylene glycol (EG) and non-reacted glycerol) were analysed offline with an Agilent 7820A GC equipped with a Flame Ionization Detector (FID) and a HP-FFAP Agilent 19091F-105 capillary column (Santa Clara, CA, USA). In addition, the liquid products were submitted to an inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) analysis to study metal leaching, using a Thermo Elemental IRIS Intrepid Radial with an automatic injector (Markham, ONT, Canada). More details of the experimental rig can be found in our previous study [18].

The stability of the catalyst was explored in repeated experiments for 3 h in order to test its reuse. Reusability of the catalyst was tested using the reaction conditions above but with the previous and only catalyst reduction in the first cycle. 3 total cycles were analyzed for 3 h (9 h in total).

The catalytic performance was calculated according to expressions (1)–(3) below [18].

The global glycerol conversion was calculated as follows:

$$\text{Glycerol conversion (\%)} = \frac{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} - n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

where $n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}$ and $n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}$ are the moles of glycerol fed and the moles of unreacted glycerol in the exit liquid, respectively.

The carbon yield to liquids and carbon yield to gases were defined as follows:

$$\text{Carbon yield to liquids (\%)} = \frac{n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{EtOH}} + 2n_{\text{Acetic acid}} + 3n_{\text{Acetol}} + 3n_{1,2\text{-PDO}} + 2n_{\text{EG}}}{3 \times n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Carbon yield to gases (\%)} = \frac{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{3 \times n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

where n_i are the moles of each i product, i being the liquid or gas products.

The carbon selectivity to liquid products was defined as the percentage ratio of carbon in a liquid product to the total carbon in all the analysed liquid products. Unreacted glycerol was not considered.

There is not total coincidence between the glycerol conversion and the addition of the carbon yield to products (gas and liquid) due to errors in analysing and collecting the samples. An experiment with a value of carbon deficit below 0% was considered a reliable test, as reported by other authors [7,18,23]. The carbon deficit was defined as follows:

$$\text{Carbon deficit} = \text{Glycerol conversion} - (\text{carbon yield to gases} + \text{carbon yield to liquids})$$

4. Conclusions

In this study, APH of glycerol under Ni/Al₃Fe₁ catalyst was performed during 9 h and the influence of the pressurized water on the physicochemical characteristics of the catalyst was analyzed. Structural stability and reusability of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst were verified under the reaction conditions. All samples present approximately the same FeNi₃ crystallite size from the reduced to 9 h samples. The morphology of the catalyst remains stable after successive reuses under severe hydrothermal conditions. The carbon yield to gases and liquids and glycerol conversion did not change significantly when compared at 3 h and 9 h. Although trace amounts of Ni, Al and Fe were detected in the liquid product, this did not cause deactivation of the catalyst under the operating conditions. In addition, the boehmite was formed by the reaction of Al₂O₃ with H₂O under the operation conditions, prior to the APH of glycerol. Meanwhile, the metals leaching occurred during the APH of glycerol.

Author Contributions: Conceptualization—L.G. and M.O.; Methodology—R.R. and J.R.; Software—R.R.; Validation—R.R.; Formal analysis—R.R. and J.R.; Investigation, R.R.; Writing—original draft preparation—R.R.; Writing—review and editing—R.R., L.G., J.R., M.O. and J.A.; Visualization—R.R.; Supervision—L.G. and J.A.; Project administration—L.G.; Funding acquisition—L.G. and J.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by AEI/FEDER, UE (project CTQ2017-86893-R) and Aragón Government (ref. T22_20R), co-funded by FEDER 2014-2020 “Construyendo Europa desde Aragón”.

Acknowledgments: The authors like to acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI of the Universidad de Zaragoza.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Mahlia, T.; Syazmi, Z.; Mofijur, M.; Abas, A.; Bilad, M.; Ong, H.; Silitonga, A. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *118*, 109526. [[CrossRef](#)]
2. Chozhavendhan, S.; Singh, M.V.P.; Fransila, B.; Kumar, R.P.; Devi, G.K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2020**, *1–2*, 1–6. [[CrossRef](#)]
3. Zhou, C.; Zhao, H.; Tong, D.; Wu, L.; Yu, W. Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2013**, *55*, 369–453. [[CrossRef](#)]
4. Jimenez-Morales, I.; Vila, F.; Mariscal, R.; Jimenez-Lopez, A. Hydrogenolysis of glycerol to obtain 1,2-propanediol on Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *117*, 253–259. [[CrossRef](#)]
5. Soares, A.; Atia, H.; Armbruster, U.; Passos, F.; Martin, A. Platinum, palladium and nickel supported on Fe₃O₄ as catalysts for glycerol aqueous-phase hydrogenolysis and reforming. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *548*, 179–190. [[CrossRef](#)]
6. Cai, F.; Pan, D.; Ibrahim, J.; Zhang, J.; Xiao, G. Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *564*, 172–182. [[CrossRef](#)]
7. Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catal. Today* **2010**, *156*, 31–37. [[CrossRef](#)]
8. Dasari, M.; Kiatsimkul, P.; Sutterlin, W.; Suppes, G. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *281*, 225–231. [[CrossRef](#)]
9. Freitas, I.; Manfro, R.; Souza, M. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 31–41. [[CrossRef](#)]

10. Zhou, W.; Zhao, Y.; Wang, S.; Ma, X. The effect of metal properties on the reaction routes of glycerol hydrogenolysis over platinum and ruthenium catalysts. *Catal. Today* **2017**, *298*, 2–8. [[CrossRef](#)]
11. Maris, E.; Davis, R. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *J. Catal.* **2007**, *249*, 328–337. [[CrossRef](#)]
12. Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *94*, 318–326. [[CrossRef](#)]
13. Chimentao, R.; Miranda, B.; Ruiz, D.; Gispert-Guirado, F.; Medina, F.; Llorca, J.; Santos, J. Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis. *J. Energy Chem.* **2020**, *42*, 185–194. [[CrossRef](#)]
14. Miranda, B.; Chimentao, R.; Santos, J.; Gispert-Guirado, F.; Llorca, J.; Medina, F.; Bonillo, F.; Sueiras, J. Conversion of glycerol over 10%Ni/gamma-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 464–480. [[CrossRef](#)]
15. Pudi, S.; Biswas, P.; Kumar, S.; Sarkar, B. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Bimetallic Cu-Ni Catalysts Supported on gamma-Al₂O₃. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 1551–1564. [[CrossRef](#)]
16. Soares, A.; Perez, G.; Passos, F. Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *185*, 77–87. [[CrossRef](#)]
17. Seretis, A.; Tsiakaras, P. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO₂-Al₂O₃ supported nickel catalyst. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *142*, 135–146. [[CrossRef](#)]
18. Raso, R.; García, L.; Ruiz, J.; Oliva, M.; Arauzo, J. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *283*, 119598. [[CrossRef](#)]
19. He, Z.; Peng, Y.; Jiao, Y. Improved catalytic stability and anti-coking ability of Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst by doping alkaline earth metals for n-decane reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 24626–24635. [[CrossRef](#)]
20. Morales-Marin, A.; Ayastuy, J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M.; Environm, C.T. Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *244*, 931–945. [[CrossRef](#)]
21. Bastan, F.; Kazemeini, M.; Larimi, A.; Maleki, H. Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 614–621. [[CrossRef](#)]
22. Fan, M.; Miao, K.; Lin, J.; Zhang, H.; Liao, D. Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 682–688. [[CrossRef](#)]
23. Garcia, L.; Valiente, A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; Arauzo, J. Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 20392–20407. [[CrossRef](#)]
24. Reynoso, A.; Ayastuy, J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M.; Environm, C.T. Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *239*, 86–101. [[CrossRef](#)]
25. Arandia, A.; Coronado, I.; Remiro, A.; Gayubo, A.; Reinikainen, M. Aqueous-phase reforming of bio-oil aqueous fraction over nickel-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 13157–13168. [[CrossRef](#)]
26. Tezel, E.; Figen, H.; Baykara, S. Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni-Fe catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 9930–9940. [[CrossRef](#)]
27. Callison, J.; Subramanian, N.; Rogers, S.; Chutia, A.; Gianolio, D.; Catlow, C.; Wells, P.; Dimitratos, N. Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *238*, 618–628. [[CrossRef](#)]
28. Oliveira, A.; Baeza, J.; Calvo, L.; Alonso-Morales, N.; Heras, F.; Lemus, J.; Rodriguez, J.; Gilarranz, M. Exploration of the treatment of fish-canning industry effluents by aqueous-phase reforming using Pt/C catalysts. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2018**, *4*, 1979–1987. [[CrossRef](#)]
29. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]
30. Li, J.; Mei, X.; Zhang, L.; Yu, Z.; Liu, Q.; Wei, T.; Wu, W.; Dong, D.; Xu, L.; Hu, X. A comparative study of catalytic behaviors of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn e Based catalysts in steam reforming of methanol, acetic acid and acetone. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 3815–3832. [[CrossRef](#)]

31. Zhang, X.; Cui, G.; Feng, H.; Chen, L.; Wang, H.; Wang, B.; Zheng, L.; Hong, S.; Wei, M. Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5812. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Hannagan, R.; Giannakakis, G.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. Single-Atom Alloy Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12044–12088. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Publisher’s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Artículo III (*Article III*)

R. Raso, A. Lete, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with in situ generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: effect of the calcination temperature, *RSC Advances*, 13 (2023) 5483-5495. DOI: 10.1039/D2RA07929A.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2023, 13, 5483

Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with *in situ* generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: effect of the calcination temperature

Raquel Raso, Alejandro Lete, Lucía García, * Joaquín Ruiz, Miriam Oliva and Jesús Arauzo

The present work studied the influence of the calcination temperature on the aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with *in situ* generated hydrogen over a Ni/Al₃Fe₁ catalyst. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst was synthesized by the co-precipitation method at 28 mol% of Ni (Ni/(Ni + Al + Fe)) and a molar ratio of Al/Fe of 3/1. The prepared catalyst was calcined at different temperatures (500–750 °C). The obtained samples were tested for the aqueous phase hydrogenolysis (APH) of glycerol and characterized by several analytical techniques (ICP-OES, H₂-TPR, XRD, N₂-physisorption, NH₃-TPD, STEM, FESEM, and TGA). The catalyst calcined at 625 °C was selected as the best sample due to its high acidity, metal dispersion, and catalytic activity; 1,2-propanediol was the highest carbon selectivity product. In addition, it experienced lower metal leaching than the catalyst calcined at 500 °C.

Received 12th December 2022

Accepted 6th February 2023

DOI: 10.1039/d2ra07929a

rsc.li/rsc-advances

Introduction

In recent decades, the consumption of fossil fuels has risen rapidly, resulting in an environmental crisis. The transport sector accounts for around 60% of global oil consumption and generates one-fifth of global CO₂ emissions.¹ The global atmospheric CO₂ concentration has increased in the last two decades from 369.38 ppm (2000) to 417.53 ppm (2022).² Therefore, developing sustainable and clean sources of combustibles is essential. In this context, biodiesel has become one of the most common worldwide biofuels.^{1,2} Global biodiesel production soared from 36 billion liters in 2017 to 46.5 billion liters in 2020.³ Biodiesel is mainly produced by the transesterification of triglycerides (animal fats, vegetable oils, and waste oils) using ethanol or methanol in the presence of a catalyst. However, for every 10 tons of biodiesel produced, around 1 ton of glycerol is generated as a by-product which can negatively affect its production costs.^{4–6} Many works have been published on converting glycerol into value-added products, such as H₂ or 1,2-propanediol (1,2-PDO), to valorize the glycerol and improve the economics of biodiesel production.^{7–9}

Among the various methods for glycerol conversion into valuable products, hydrogenolysis deserves special attention. Hydrogenolysis is a kind of reduction with hydrogen participation that allows obtaining products of industrial interest, such as 1,3-propanediol, 1,2-PDO, 1-propanol, 2-propanol, and ethylene glycol. In the work of Nakagawa and Tomishige,¹⁰

heterogeneous catalysts (noble and non-noble metal) for glycerol hydrogenolysis were reviewed, and mainly 1,2-PDO was produced.

The conversion of glycerol to 1,2-PDO emerges as an attractive alternative because the 1,2-PDO market can absorb large quantities of glycerol.¹¹ In this case, the aqueous phase hydrogenolysis (APH) of glycerol to 1,2-PDO can be carried out without external hydrogen addition. In this process, hydrogen is generated *in situ* from glycerol reforming, making it safer and less expensive than conventional glycerol hydrogenolysis. Traditional hydrogenolysis of glycerol in the liquid phase requires H₂ feeding. APH without external hydrogen addition is a catalytic process carried out at moderate pressures of around 34 bar and relatively low temperatures of around 227 °C, obtaining gas and liquid products from a renewable feedstock.¹²

Nickel-based catalysts are attractive materials for use in the APH of glycerol because of their accessibility, high reactivity, low price, and high activity for producing H₂, which is an advantage for the hydrogenation reaction. They can break the C–C bond efficiently towards ethylene glycol production. The use of hydrogen generated *in situ* from glycerol reforming makes hydrogenolysis a more “green” process since hydrogen is usually derived from fossil fuels.^{13–15}

Most of the works published in the literature related to glycerol hydrogenolysis without external hydrogen use batch reactors (discontinuous feeding).^{16–20} Few studies have reported continuous operations that could be useful due to their more significant production potential on an industrial scale.¹²

Some works, such as those of Cai *et al.*²¹ and Freitas *et al.*,¹³ studied the APH of glycerol with and without the addition of external hydrogen in a fixed-bed reactor using bimetallic Ni/Cu

Thermochemical Processes Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, Spain. E-mail: luciag@unizar.es

catalysts. Freitas *et al.*¹³ found that the bimetallic Ni–Cu catalysts (CuNi/Al₂O₃ and CuNi/ZSM-5) showed the highest glycerol conversion with a 1,2-PDO yield of around 25% without external hydrogen addition. They also concluded that the presence of Ni is significant for glycerol reforming, obtaining *in situ* H₂ that is used to generate 1,2-PDO from acetol hydrogenation. Cai *et al.*²¹ proposed the same reaction pathway for glycerol hydrogenolysis with and without external hydrogen addition on Ni/Cu/TiO₂ catalysts which included the dehydration of glycerol to produce acetol and the hydrogenation of acetol to achieve 1,2-PDO.

More recently, Mendonça *et al.*²² studied the effect of MgO addition to Cu–Ni/Al₂O₃ catalysts on glycerol hydrogenolysis in a continuous reactor without external hydrogen addition. They observed the highest selectivity to 1,2-PDO of about 50% with the Cu–Ni/30 wt% MgO–Al₂O₃ catalyst after 6 h of reaction.

Our previous study¹² demonstrated that mixed-oxide catalysts (Ni/Al_xFe_y) showed a better catalyst performance than Ni/Al and Ni/Fe catalysts, the Ni/Al₃Fe₁ catalyst being the best for the APH of glycerol in a continuous system without external hydrogen addition. A liquid carbon product selectivity to 1,2-PDO of around 71% was obtained. Besides this, the Ni/Al₃Fe₁ catalyst presented excellent activity for at least 9 h of reaction.²³

The stability of the catalysts in aqueous processes under pressure, such as aqueous phase reforming (APR) and APH, is relevant for industrial use. The Ni/Al₃Fe₁ catalyst calcined at 500 °C and tested at 227 °C, and 34 absolute bar in the APH of glycerol showed boehmite formation and metal leaching.^{12,23} The novelty of the present work is investigating the effects of the calcination temperature on the properties and catalytic activity of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst for the APH of glycerol without external hydrogen addition. For this purpose, the coprecipitated Ni/Al₃Fe₁ catalyst was calcined at different temperatures (500–750 °C). The Ni/Al₃Fe₁ catalyst has the benefits of low cost, being a non-noble metal with high selectivity to 1,2-PDO, and stability for the APH of glycerol.^{12,23}

Calcination is a relevant step in the preparation of the catalysts. The final calcination temperature influences their physicochemical properties, such as the surface area and crystallinity, affecting the catalytic performance. Moreover, the activation temperature of the catalysts determines their active metal phase, which is a key factor in catalytic activity.

As some examples, Bian *et al.*²⁴ studied the effect of the calcination temperature on the dry reforming of CH₄ over Ni-based catalysts. They found the highest activity at an intermediate calcination temperature. They concluded that the formation of NiAl₂O₄ spinel was beneficial to the activity and stability. Similar tendencies were obtained by Barzegari *et al.*²⁵ in the dry reforming of propane. They found that the calcined sample at 600 °C displayed the best catalytic performance with the highest Ni dispersion and surface area combined with sufficient basicity.

Ozdemir *et al.*²⁶ showed that for catalyst systems where there is no interaction between metal oxide components and the support, calcination at high temperatures is beneficial for obtaining catalysts with an excellent dispersion if spinel or solid solution formation occurs during the catalyst preparation. In addition, calcination at low temperatures is helpful to prevent

NiO sintering. Thus, lower Ni particles and better dispersion are obtained after reduction. But these phenomena are unclear for catalyst systems in which there is an interaction between their components.

To the best of our knowledge, there are few studies about the influence of the calcination temperature on the catalyst employed, such as ZnPd/ZnO–3Al, Os/bentonite, and Cu–Fe in glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO,^{27–29} and the effect on the Ni/Al₃Fe₁ catalyst has not been previously studied.

The Ni/Al₃Fe₁ catalyst is a promising catalyst for the APH of glycerol. Studying its calcination temperature is relevant to optimizing the catalyst preparation conditions that could improve its catalytic performance. For these purposes, APH of glycerol without external hydrogen addition experiments were carried out in a continuous installation, and the catalysts were characterized before and after the reaction.

Experimental

Catalyst preparation and characterization

Ni/Al₃Fe₁ catalyst was prepared by the co-precipitation method at a 28 mol% of Ni (Ni/(Ni + Al + Fe)) and a molar ratio of Al/Fe of 3/1. The catalyst was calcined at different temperatures (500–750 °C, denoted as Ni/Al₃Fe₁-X, X being the calcination temperature in °C) for 3 h in order to study the influence of the calcination temperature on the APH of glycerol. Moreover, it was characterized by many techniques: inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), thermogravimetric analysis (TGA), N₂-physisorption, scanning transmission electron microscopy (STEM), and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The detailed procedures for the catalyst preparation and characterization are described in our previous work.¹²

Catalyst performance

Catalytic performance was examined in a continuous system (Process Integral Development Eng & Tech, Spain) which mainly consisted of a stainless-steel fixed bed reactor with an inner diameter of 9 mm, and a micrometric valve that regulated the pressure system. The fixed bed was composed of a mixture of catalyst (2 g) and sand (5 g), and their mesh sizes were 160–315 μm. It was placed on a tubular reactor and covered with quartz wool supports. Before the catalytic test, the catalysts were reduced, according to the H₂-TPR results.

A solution of 10 wt% glycerol (Sigma-Aldrich, purity: 99.5%) in deionized water was pumped into the reactor at 1 mL min⁻¹. The reaction occurred at 227 °C and 34 absolute bar for 3 h. Gas and liquid products were obtained during the APH of glycerol under these operating conditions. The products leaving the reactor were depressurized using the micrometric valve and arrived at the condensation system, where the liquid products were collected. The exit gas mixture: N₂, C₂H₆, CH₄, H₂, CO, CO₂, and C₃H₈, where N₂ was used as an internal standard, was analyzed online using an Agilent 490 Micro-GC equipped with

Thermal Conductivity Detectors (TCD). The liquid products consisted mainly of methanol (MeOH), acetol, ethanol (EtOH), acetic acid, ethylene glycol (EG), 1,2-propanediol (1,2-PDO), and non-reacted glycerol. They were examined offline using an Agilent 7820A GC equipped with a Flame Ionization Detector (FID) and an HP-FFAP Agilent 19091F-105 capillary column. 1-Butanol (PanReac, purity: 99.5%) was used as an internal standard. Besides, the liquid products were submitted to an inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) analysis to examine the possibility of metal leaching. More details of the experimental system were described in our earlier studies.^{12,23} The catalytic performance (glycerol conversion, carbon yield to gases and liquids) was calculated as follows, according to the expressions cited in our previous studies:^{12,23}

$$\text{Glycerol conversion (\%)} = \frac{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} - n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100$$

where $n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}$ are the total moles of glycerol fed and $n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}$ are the total moles of unreacted glycerol in the exit liquid.

$$\begin{aligned} \text{Carbon yield to gases (\%)} \\ = \frac{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{3 \times n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \end{aligned}$$

$$\text{Carbon yield to liquids (\%)} = \frac{n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{EtOH}} + 2n_{\text{acetic acid}} + 3n_{\text{acetol}} + 3n_{1,2\text{-PDO}} + 2n_{\text{EG}}}{3 \times n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100$$

where n_i are the total moles of the i product (i = liquid or gas).

The carbon selectivity to products (gases and liquids) was defined as the percentage ratio of carbon in a product ' i ' to the total carbon in all the analyzed products (gases and liquids), excluding the unreacted glycerol.

Due to errors in analyzing and collecting the samples, there was no complete coincidence between the glycerol conversion and the addition of the carbon yield to products (gas and liquid). As reported by other authors,^{12,17,30} an experiment with a value of carbon deficit below 15% was considered a reliable test. The carbon deficit was defined as follows:

$$\begin{aligned} \text{Carbon deficit} = & \text{glycerol conversion} \\ & - (\text{carbon yield to gases} + \text{carbon yield to liquids}) \end{aligned}$$

Results and discussion

Catalytic performance experiments

Glycerol conversion, carbon yield to gases, and carbon yield to liquids are shown in Fig. 1. More carbon yield to liquid than carbon yield to gas was obtained for all samples; therefore, the operating conditions favored liquid production.^{12,30} There were slight differences between the Ni/Al₃Fe₁-500 and the Ni/Al₃Fe₁-

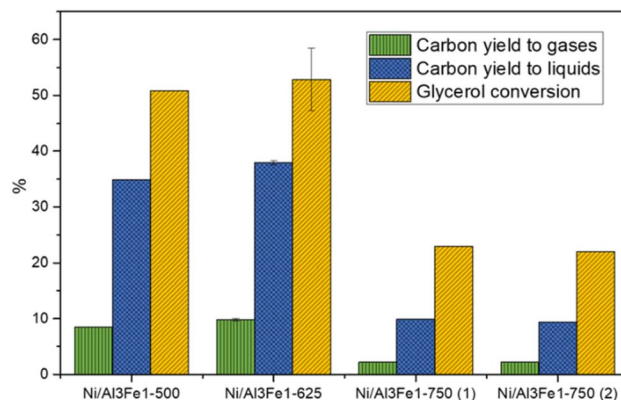


Fig. 1 Glycerol conversion, carbon yield to gases, and carbon yield to liquids.

625 catalysts, calcined at 500 °C and 625 °C, respectively. However, the Ni/Al₃Fe₁ catalyst calcined at 750 °C showed the worst catalytic activity. For example, the carbon yield to liquids was around 38% for the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst, while for the catalysts calcined at 750 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (1) and Ni/Al₃Fe₁-750 (2)), it was about 10%.

Prior to the catalytic test, the Ni/Al₃Fe₁-500 and Ni/Al₃Fe₁-625 catalysts were reduced at 500 °C, but the Ni/Al₃Fe₁-750 was activated at 650 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)), according to the H₂-TPR results. Due to the low catalytic performance of the catalyst calcined at 750 °C and reduced at 650 °C, this catalyst was also reduced at 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) in order to improve its performance. However, there was no improvement obtained in their catalytic performance.

Fig. 2(A) displays the gas compositions (vol%, N₂, and H₂O free). The exit gas was composed mainly of CO₂ and H₂ and low amounts of CH₄, C₂H₆, and C₃H₈. The low content of CO is expected due to the water-gas shift (WGS) reaction being carried out at a low temperature.

The content of H₂ in the gas stream was boosted by increasing the calcination temperature, while the CO₂ was almost unchanged. In addition, the alkanes (CH₄, C₂H₆, and C₃H₈) were diminished, and CO was practically not found.

For the Ni/Al₃Fe₁ catalyst calcined at 750 °C, boosting the reduction temperature from 650 (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)) to 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) favored the decrease in the content of CO₂ and alkanes but increased that of H₂.

Fig. 2(B) shows the carbon selectivity to products for the catalysts tested, including gas and liquid products. All catalysts presented around 20% and 80% of converted carbon in gas and liquid products, respectively. The gas product with the highest carbon selectivity was CO₂. This was about 16% and almost

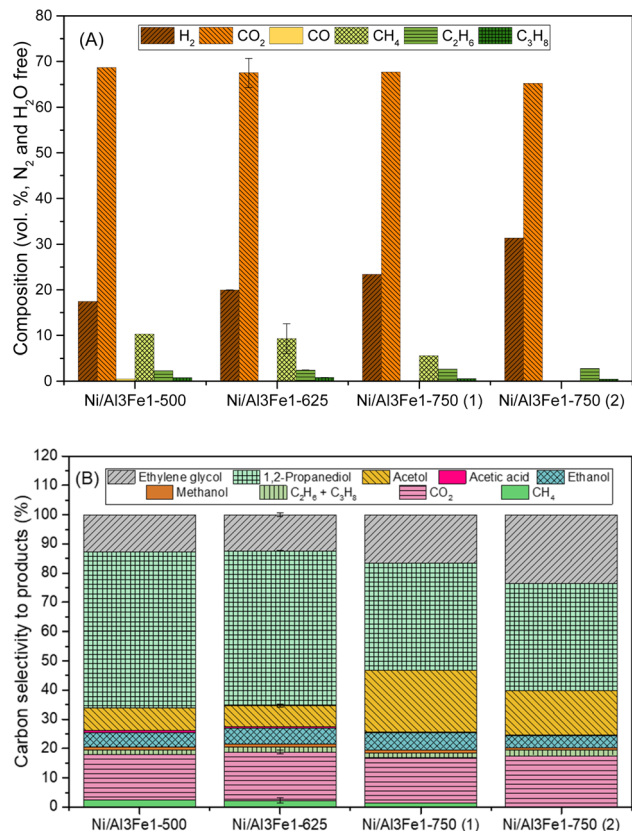


Fig. 2 Gas composition (vol%, N_2 , and H_2O free) (A) and carbon selectivity to products (B).

unchanged with the calcination temperature. Meanwhile, the alkanes (CH_4 , C_2H_6 , and CH_3H_8) decreased, and CO was practically not found.

The major liquid products were 1,2-PDO, acetol, and ethylene glycol. 1,2-PDO was the product with the highest carbon selectivity among liquid and gas products, with values up to 53%. Garcia *et al.*³⁰ observed that when, for example, the APR of glycerol over Ni/Al catalyst occurred under the same operating conditions (34 bar, 10 wt% glycerol, and 227 °C), 1,2-PDO was the product with the highest carbon selectivity to liquid and gas products, with values around 37%. Roy *et al.*¹⁷ also reported that 1,2-PDO was the product with the highest carbon selectivity, with values up to 53% obtained from the APH of glycerol over an admixture of 5% wt. Ru/ Al_2O_3 and 5 wt% Pt/ Al_2O_3 catalysts.

The carbon selectivity to 1,2-PDO, acetol and ethylene glycol did not change from Ni/ Al_3Fe_1 -500 to Ni/ Al_3Fe_1 -625. However, at a calcination temperature of 750 °C (Ni/ Al_3Fe_1 -750 (1)), the carbon selectivity to acetol and ethylene glycol increased, while the 1,2-PDO decreased. Meanwhile, increasing the reduction temperature for the Ni/ Al_3Fe_1 catalyst calcined at 750 °C from 650 (Ni/ Al_3Fe_1 -750 (1)) to 725 °C (Ni/ Al_3Fe_1 -750 (2)) boosted ethylene glycol production, whereas the acetol was reduced, and the 1,2-PDO was unaffected.

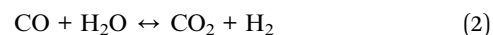
Considering the products obtained from the APH of glycerol without external H_2 addition and some references from the

literature,^{23,30–32} a proposed reaction mechanism is suggested in this work. The reaction network includes gas and liquid products.

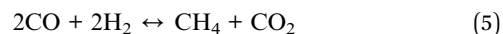
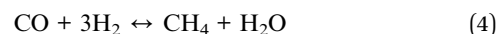
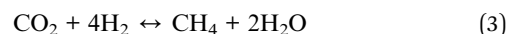
In the gas phase, H_2 and CO are mainly obtained by the reforming reactions of glycerol and liquid intermediates (eqn (1)) as well as by decarbonylation reactions that release CO. Then CO is converted into CO_2 and H_2 by the WGS reaction (eqn (2)). CH_4 is produced by the methanation reactions of CO and CO_2 (eqn (3)–(5)). In addition, Fischer–Tropsch reactions can explain the presence of C_2H_6 and C_3H_8 .^{30,31,33}



WGS reaction:



Methanation reactions:



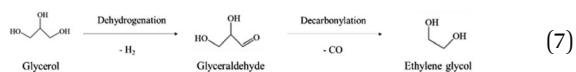
There are two main paths in the liquid phase:

In path I, glycerol is dehydrated into acetol, which is assumed to occur preferentially in acid sites. Subsequently, the hydrogenation of acetol produces 1,2-PDO using the H_2 generated *in situ*, which is expected to occur in metal sites (eqn (6)).^{13,31,32,34}

In path II, glycerol is dehydrogenated to glyceraldehyde, whose further decarbonylation generates ethylene glycol (eqn (7)). Then, the dehydration and hydrogenation of ethylene glycol can produce ethanol. Besides, methanol is obtained by decarbonylation and dehydrogenation of ethylene glycol. Ethylene glycol can be dehydrated to form acetaldehyde. Acetaldehyde can be transformed into acetic acid. In addition, acetaldehyde can be hydrogenated to create also ethanol, which can be converted into this intermediate again by dehydrogenation.^{17,23,30–33,35} It is worth noting that the reaction path to the formation of methanol can make glycerol produce more H_2 .^{31,32}

The experimental results indicated that using these catalysts and operating conditions, the main route is path I due to the high carbon selectivity to 1,2-PDO and acetol.

It is well known that the Ni active sites favor C–C bond cleavage and the WGS reaction. Furthermore, Ni exhibits activity for hydrogenation/dehydrogenation reactions.³⁰



The catalysts calcined at low temperatures of 500 and 625 °C (Ni/Al₃Fe₁-500 and Ni/Al₃Fe₁-625, respectively) favored the dehydration reactions, which are assumed to occur in acid sites, and the hydrogenation reactions that take place in metal sites (path I). Thus, the carbon selectivity to 1,2-PDO and acetol together was around 60%, while the carbon selectivity to ethylene glycol was 12% for the Ni/Al₃Fe₁-625. In the APH of glycerol without external hydrogen addition, the catalyst must promote the dehydration of glycerol in acid sites to form acetol and simultaneously the reforming reaction for hydrogen production, which is required to generate 1,2-PDO by hydrogenation of acetol in metal sites.¹³ Moreover, path II also takes place and explains ethylene glycol production. A clear trend could be observed by which an increase in the calcination temperature to 750 °C enhanced the dehydrogenation/decarbonylation reactions, promoting the formation of H₂, which requires metal sites (path II). In addition, the increase in the reduction temperature from 650 (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)) to 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) for the Ni/Al₃Fe₁ catalyst calcined at 750 °C encouraged the conversion of glycerol into dehydrogenation and decarbonylation products, increasing the selectivity to ethylene glycol and H₂. Thus, the carbon selectivity to 1,2-PDO and acetol together was 58% and 52% for the Ni/Al₃Fe₁-750 (1) and Ni/Al₃Fe₁-750 (2) catalysts, respectively, while the carbon selectivity to ethylene glycol was 17% and 24%, respectively.

Furthermore, the liquid products were submitted to ICP-OES analysis to examine the possibility of metal leaching. The Al, Ni, and Fe amounts detected in the liquid product are shown in

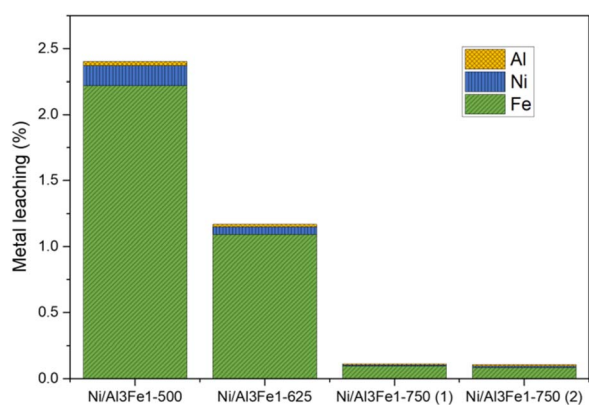


Fig. 3 Metal leached after the APH of glycerol.

Fig. 3. The metal leaching could be due to the dissolved CO₂ and/or soluble oxygenated compounds generated in the APH reaction of glycerol, such as acetic acid, which produces an acid medium.^{35–37}

The metal leached to a lesser extent with an increase in the calcination temperature from 500 to 750 °C. Fe was the most leached and Al the least. The metal leaching was reduced by almost half from the Ni/Al₃Fe₁-500 to the Ni/Al₃Fe₁-625. Increasing the calcination temperature from 500 °C to 750 °C favored the excellent stability of the catalyst resulting in a smaller loss of its metals. The pH values of the collected liquid products were 4.0 and 4.4 for the catalysts calcined at 500 °C and 625 °C, respectively, and 5.6 and 5.5 for the catalysts calcined at 750 °C: Ni/Al₃Fe₁-750 (1) and Ni/Al₃Fe₁-750 (2), respectively. The results corroborate that the highest acidity of liquid products increased the metal leaching. Moreover, the acetic acid generated in the reaction was calculated, and the values were 4.1 mmol acetic acid/mol glycerol fed using the catalyst calcined at 500 °C; 3.6, 0.6, and 0.5 mmol acetic acid/mol glycerol fed using the catalysts Ni/Al₃Fe₁-625, Ni/Al₃Fe₁-750 (1) and Ni/Al₃Fe₁-750 (2), respectively. These data were in accordance with the pH values of the collected liquid products and demonstrated the effect of acetic acid in the acid medium.

Wu *et al.*³² stated that acidic conditions boost the solubility of active metals in water, in agreement with the metal leaching results. The amount of metal leaching did not affect the catalytic activity of the samples under the operating conditions, as also reported by Raso *et al.*²³ However, a very high time-on-stream could influence the catalytic activity. It is better to develop a catalyst with low metal leaching.

It is well known that Ni catalysts supported on Al₂O₃ are often unstable and suffer changes in their structure during the APR of glycerol, causing deactivation by metal leaching, metal particles sintering, and so on.^{14,36} Cai *et al.*²¹ showed that the Ni/Cu catalyst suffered more deactivation by metal particles sintering and metal leaching when the glycerol hydrogenolysis was performed using water than 2-propanol as a solvent. However, the presence of Fe in catalysts helps to improve their stability and delays the deactivation of the Ni-based catalyst.^{22,36}

In conclusion, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst presented the best performance for the APH of glycerol due to its high catalytic activity towards dehydration/hydrogenation products and its lower degree of metal leaching than the Ni/Al₃Fe₁-500 catalyst under the same operating conditions.

Table 1 Textural properties of the calcined and spent catalysts. Boehmite and FeNi₃ crystallite sizes of the used catalysts

| Sample | Calcined samples | | | Spent samples | | | | |
|---|---|--|----------------------------------|---|--|----------------------------------|---|---|
| | S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹) | V _p ^b (cm ³ g ⁻¹) | d _p ^b (nm) | S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹) | V _p ^b (cm ³ g ⁻¹) | d _p ^b (nm) | D _{boehmite} ^c (nm) | D _{FeNi₃} ^c (nm) |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 233 | 0.158 | 3.31 | 197 | 0.150 | 3.71 | 13 | 8 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 199 | 0.174 | 3.93 | 185 | 0.145 | 4.44 | 19 | 7 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 82 ^d | 0.145 ^d | 7.41 ^d | 56 | 0.126 | 13.10 | 15 | 11 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | | | | 42 | 0.136 | 18.70 | | 20 |

^a The Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method. ^b Barrett–Joyner–Halenda (BJH) adsorption method. ^c Boehmite and FeNi₃ crystallite sizes calculated from the Scherrer equation. ^d Value corresponding to the Ni/Al₃Fe₁ catalysts calcined at 750 °C: reduced at 650 (1) and 725 °C (2).

Catalyst characterization

Chemical composition and textural properties. Almost no differences were found between the ICP-OES analysis and the nominal metal values in the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. The

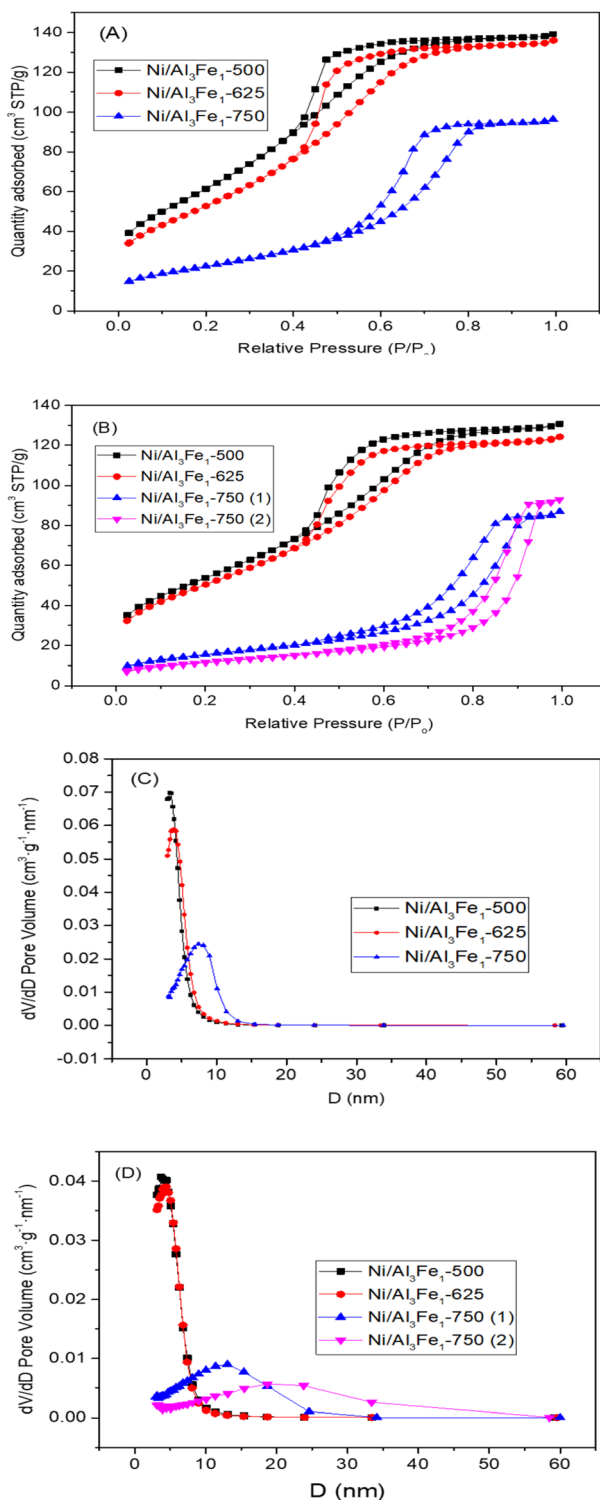


Fig. 4 N₂ adsorption–desorption isotherms of the calcined (A) and spent (B) samples. Pore size distribution of the calcined (C) and spent (D) samples.

experimentally measured Ni, Al, and Fe loading were 26.8 mol.% (nom.: 28.0 mol.%), 55.5 mol.% (nom.: 54.0 mol.%), and 17.7 mol.% (nom.: 18.0 mol.%), respectively.

The textural properties of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst calcined at different temperatures are shown in Table 1. Fig. 4(A) and (B) show the N₂ adsorption–desorption of the calcined and used samples, respectively, and Fig. 4(C) and (D) display the pore size distribution of the calcined and used samples, respectively. According to the IUPAC classification, the fresh and spent catalysts exhibited a type IV isotherm with a hysteresis loop (type H₂) which occurred after P/P₀ = 0.4. This is characteristic of mesoporous materials with interconnected pores of different sizes and shapes.³⁸ Boosting the calcination temperature decreased the surface area (S_{BET}) from 233 m² g⁻¹ at 500 °C to 82 m² g⁻¹ at 750 °C. It was 199 m² g⁻¹ at 625 °C. The average pore diameter (d_p) increased, but the pore volume (V_p) had a maximum of 625 °C. In addition, it is observed that while the surface area and pore volume decreased after using the catalysts, the pore diameter increased. This trend could be because the samples suffered from pore plugging, which would have reduced their pore volume.¹⁴

A decrease in the S_{BET} was observed after using the samples. The catalysts calcined at 500 °C (Ni/Al₃Fe₁-500) and 625 °C (Ni/Al₃Fe₁-625) showed a slight decline in the S_{BET} and high catalytic activity. However, the Ni/Al₃Fe₁ catalysts calcined at 750 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (1) and Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) demonstrated the highest decrease in the S_{BET} and the worst catalytic performance.

X-ray diffraction characterization. Fig. 5(A) shows the XRD patterns of the fresh samples. Peaks for spinel-structured FeAl₂O₄ (JCPDS, 00-034-0192) and NiAl₂O₄ (JCPDS, 00-010-0339) were observed in all samples. The interaction between NiO and Al₂O₃ forms the NiAl₂O₄ phase during the calcination, and its presence depends on the Ni/Al molar ratio and the calcination temperature.³⁹ The FeAl₂O₄ is obtained from the reaction of FeO with Al₂O₃.⁴⁰ Nonetheless, there were no peaks for FeO (JCPDS, 00-074-1886) and NiO (JCPDS, 00-047-1049), which means that the Ni and Fe components were very well dispersed over the surface of Al₂O₃, causing them to have a perfect spinel structure, as reported by Kim *et al.*⁴¹ In addition, γ-Al₂O₃ (JCPDS 00-050-0741), Fe₂O₃ (JCPDS, 00-033-0664), and Fe₃O₄ (JCPDS, 00-019-0629) were identified in the samples.

It can be observed that increasing the calcination temperature, especially from 625 to 750 °C, leads to the Ni/Al₃Fe₁ catalyst having a more crystalline structure. A similar trend was found in the case of the ZnO–3Al catalyst, reported by Li *et al.*²⁷ The intensity peaks of the NiAl₂O₄ and FeAl₂O₄ increased as the calcination temperature rose in the Ni/Al₃Fe₁ catalyst. Bian *et al.*²⁴ reported that a high calcination temperature favored the crystal size growth.

Fig. 5(B) displays the XRD patterns of the spent samples. Our previous works^{12,23} found that the phases presented in the reduced and spent catalysts were very similar except for the boehmite (AlO(OH), JCPDS 01-074-18795). For this reason, the XRD of the reduced samples is not shown in the present work. Raso *et al.*²³ found that the AlO(OH) was formed before the APH reaction and that its formation occurred during the

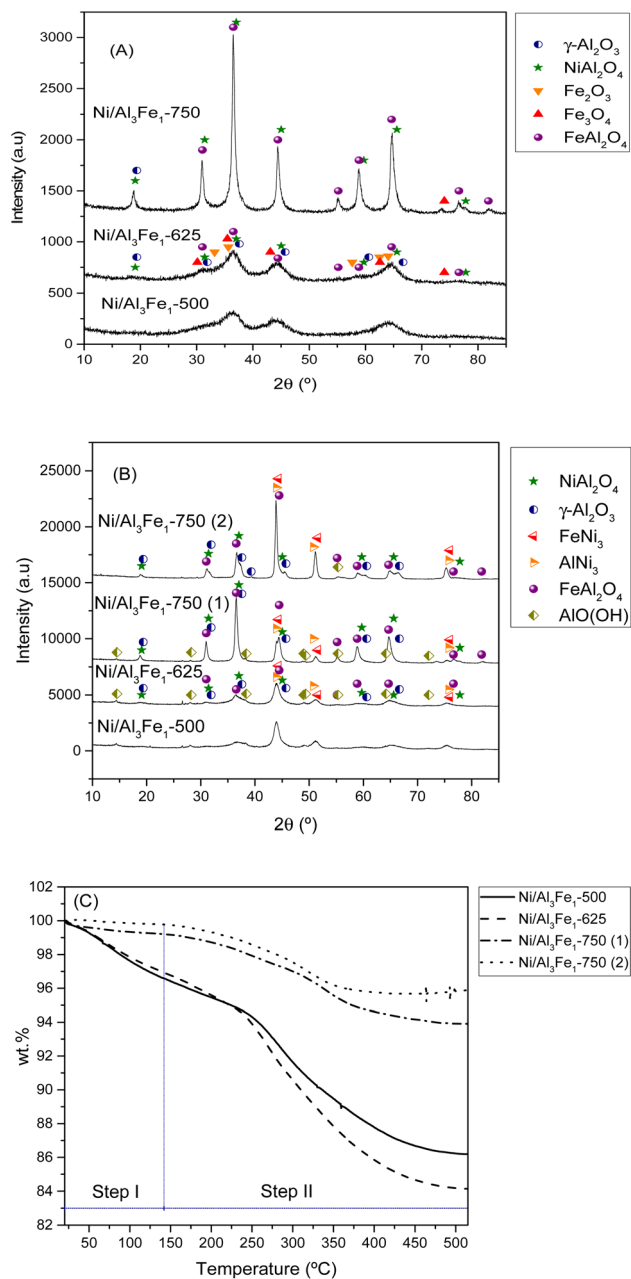


Fig. 5 XRD patterns of the calcined (A) and used (B) samples. TGA curves of the used samples (C). Step I: physisorbed water and step II: chemisorbed water and boehmite transformation.

stabilization of the system with water for the reaction. The AlO(OH) phase is formed due to the reaction between Al₂O₃ and H₂O.^{13,14,23}

The principal diffraction peaks of both the FeNi₃ (JCPDS 03-065-3244) and AlNi₃ (JCPDS 00-050-1265) could be observed in all the samples due to their similar patterns.¹² Besides, the NiAl₂O₄ and FeAl₂O₄ phases were still observed due to their partial reducibility. These require a high temperature to achieve complete reduction.^{41,42} However, Fe₃O₄ and Fe₂O₃ disappeared due to their total reducibility after the reduction treatment.

Increasing the reduction temperature for the Ni/Al₃Fe₁-750 catalyst from 650 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)) to 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750

(2)) favored the reduction of the spinels (NiAl₂O₄ and FeAl₂O₄), obtaining small peaks. This means the Ni and Fe components are well combined with the Al₂O₃ support ingredient during the calcination step.⁴¹ In addition, the intensity of the characteristic peaks of FeNi₃ and AlNi₃ was boosted with a rise in the reduction temperature. The estimated mean FeNi₃ crystallite sizes are shown in Table 1. Increasing the calcination temperature from 500 to 625 °C decreased the FeNi₃ crystallite size slightly from 8 to 7 nm, enhancing the dispersion from 12.1 to 13.9%. The dispersion was calculated using the equation $D = 97.1/d$ (nm).⁴³ However, a further increase in calcination temperature to 750 °C caused a decrease in the FeNi₃ dispersion to 8.8% due to active metal sintering during the activation process.²⁵ In addition, the FeNi₃ crystallite size increased from 11 to 20 nm when the Ni/Al₃Fe₁-750 catalyst was reduced at high temperature (725 °C), and consequently, FeNi₃ dispersion diminished from 8.8 to 4.9%.

Additionally, raising the calcination and reduction temperature favored decreasing the AlO(OH) phases. The approximate AlO(OH) crystallite size was 13 to 19 nm (Table 1). The presence of metal particles retards the transformation of γ -Al₂O₃ into AlO(OH) under hydrothermal conditions.¹³ The FeNi₃ and AlO(OH) crystallite sizes were calculated using the Scherrer equation⁴⁴ for the characteristic diffraction peaks of FeNi₃ at $2\theta = 44.3^\circ$, 51.6° , and 75.9° and the main peak of AlO(OH) at $2\theta = 14.5^\circ$.

According to a report by Doukkali *et al.*,¹⁴ calcination treatments at high temperatures strengthen the Al–O bonds of γ -Al₂O₃ to minimize its interaction with the H₂O in the reaction medium, maintain the stability of the mesoporous structure and texture of the γ -Al₂O₃ support, and control the aggregation of Ni particles, providing higher hydrothermal stability of the catalyst in its subsequent use.

In addition, the spent samples were studied using the TGA technique in the N₂ atmosphere to quantify the boehmite formation. Fig. 5(C) shows the TGA curves of the used samples. The catalysts calcined at 500 °C and 625 °C presented higher values of total weight loss than the catalysts calcined at 750 °C. The TGA results were in good agreement with the XRD results. The weight loss is directly related to the release of adsorbed water and the transformation of boehmite (AlO(OH)) into Al₂O₃.⁴⁵ Furthermore, the boehmite formation was estimated considering the weight loss in the temperature range of 140 °C to 515 °C, which corresponded to the chemisorbed water and boehmite transformation step in the catalyst (step II). The % weight loss in step II for each sample was 10.4% for the Ni/Al₃Fe₁-500 catalyst, 12.78% for the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst, 5.29% for the Ni/Al₃Fe₁-750 (1) catalyst, and 3.89% for the Ni/Al₃Fe₁-750 (2) catalyst.

Looking at the catalytic results, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst showed the highest catalytic activity and the smallest FeNi₃ crystallite size, around 7 nm, indicating a high dispersion. Increasing the calcination and reduction temperature leads to the Ni/Al₃Fe₁ catalyst having a more crystalline structure and an increased FeNi₃ crystallite size of around 20 nm (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)), indicating a low dispersion.

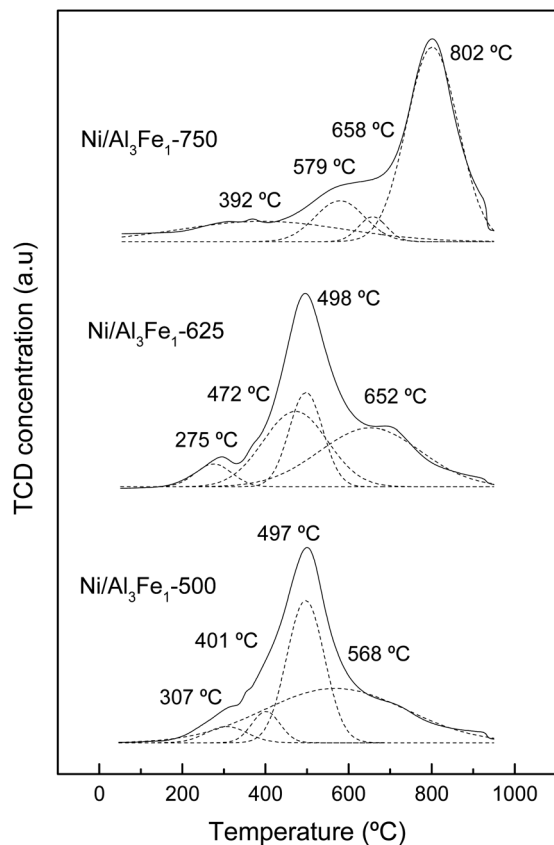


Fig. 6 H_2 -TPR profiles of the calcined samples.

The higher amount of boehmite in the catalysts calcined at 500 and 625 °C than in the catalysts calcined at 750 °C does not appear to cause a negative effect on the catalytic activity. Furthermore, Wu *et al.*⁴⁶ used the boehmite as a support for a Cu-based catalyst in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-PDO.

Hydrogen temperature-programmed reduction. The H_2 -TPR profiles of the calcined samples are depicted in Fig. 6. All the samples showed 4 peaks corresponding to the reduction of the phases present in them, obtained by the Gaussian-fitting analysis. The assignment of phases was carried out considering the XRD results.

The assignment of the peaks is in accordance with the work of Meng *et al.*⁴⁷ The peaks at low temperatures (200–440 °C) are ascribed to the reduction peak of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and α -NiO, the peaks at the moderate ranges (440–600 °C) are attributed to the

reduction peak of Fe_3O_4 to Fe and β -NiO, and the peaks in the range of 550–750 °C are assigned to the reduction peak of $NiAl_2O_4$ spinel (γ -NiO). In addition, the $FeAl_2O_4$ is reduced at high temperatures.^{12,41}

For the Ni/Al_3Fe_1-500 and Ni/Al_3Fe_1-625 catalysts, the first peaks at 307 °C and 275 °C, respectively, might be ascribed to the reduction of α -NiO species to Ni, corresponding with the easily reducible surface free nickel oxide.³⁶ The second peaks at 401 °C and 472 °C for the Ni/Al_3Fe_1-500 and Ni/Al_3Fe_1-625 , respectively, could be attributed to the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 . The next peaks at 497 °C and 498 °C for the Ni/Al_3Fe_1-500 and Ni/Al_3Fe_1-625 , respectively, can be related to the reduction of β -NiO, which had a strong interaction with the support or referred to non-stoichiometric nickel aluminate ($NiO-Al_2O_3$) with weaker stability,^{24,47} and Fe_3O_4 to Fe. Finally, the last peaks at 568 °C and 652 °C for the Ni/Al_3Fe_1-500 and Ni/Al_3Fe_1-625 , respectively, could be assigned to the reduction of γ -NiO, which corresponded to the reduction of the $NiAl_2O_4$ phase or Ni phases with strong interaction with the support, and of the $FeAl_2O_4$ phase.

For the Ni/Al_3Fe_1-750 , the first peak at 392 °C could be related to the reduction of α -NiO species. The next peak at 579 °C might be assigned to the reduction of β -NiO. The third peak at 658 °C could be attributed to the reduction of Fe_3O_4 , and the last peak at 802 °C might be ascribed to the reduction of γ -NiO and $FeAl_2O_4$.

In addition, the ratio of the different phases was calculated and shown in Table 2. Increasing the calcination temperature decreased the proportion of α -NiO phases and β -NiO phases, whereas the ratio of γ -NiO phases was boosted. This indicated that the α -NiO and β -NiO could be converted into $NiAl_2O_4$, as reported by Bian *et al.*²⁴ They stated that increasing the calcination temperature favored the $NiAl_2O_4$ formation, which was beneficial for the dry reforming of methane in terms of activity and stability.

Moreover, the reduction temperature peaks moved towards higher values with the increase in the calcination temperature. For example, the reduction temperature peaks of the γ -NiO/ $FeAl_2O_4$ species were boosted from 568 °C to 802 °C with the rise of the calcination temperature from 500 °C to 750 °C.

Temperature-programmed desorption of ammonia. Temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) was carried out to study the acidity of the reduced catalysts. A Gaussian-fitting analysis was conducted to clarify the kinds of desorption regions in the catalysts. The results of NH_3 -TPD are gathered in Table 3.

Table 2 H_2 -TPR results of the calcined samples

| Sample | Reduction temperature (°C)/relative content ^b (%) | | | | | Total H_2 consumption (mmol H_2/g_{cat}) |
|-------------------|--|-----------|-----------------------|-----------|----------------------------|---|
| | α -NiO | Fe_2O_3 | β -NiO | Fe_3O_4 | γ -NiO/ $FeAl_2O_4$ | |
| Ni/Al_3Fe_1-500 | 307/5.5 | 401/7.3 | 497/41.4 ^a | | 568/45.8 | 9.25 |
| Ni/Al_3Fe_1-625 | 275/4.1 | 472/25.0 | 498/27.3 ^a | | 652/43.6 | 9.21 |
| Ni/Al_3Fe_1-750 | 392/3.8 | | 579/16.8 | 658/5.4 | 802/74.0 | 9.45 |

^a Value corresponding to a total reduction of β -NiO and Fe_3O_4 . ^b Calculated from Gaussian deconvolution of H_2 -TPR.

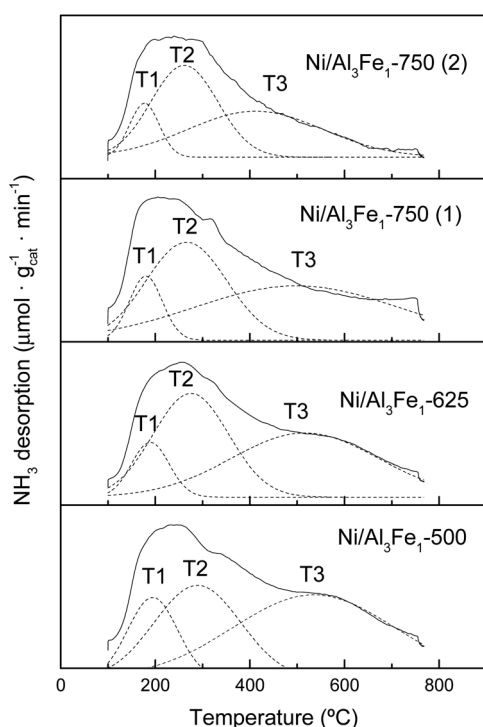
Table 3 NH₃-TPD results of the reduced samples and crystallite size of used samples calculated from STEM results

| Sample | Temperature (°C)/relative amount ^a (%) | | | Total NH ₃ desorption (μmol NH ₃ /g _{cat}) | STEM ^b (nm) |
|---|---|----------|----------|---|------------------------|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | | |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 194/21.4 | 289/36.9 | 536/41.8 | 777.34 | 11 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 189/10.3 | 275/39.5 | 516/50.2 | 881.54 | 10 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 180/13.9 | 266/42.0 | 498/44.1 | 433.24 | 20 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | 177/10.6 | 261/43.7 | 411/45.7 | 337.43 | 41 |

^a Calculated from Gaussian deconvolution of NH₃-TPD profiles. ^b Mean particle size calculated from STEM results.

The NH₃-TPD profiles of the reduced catalyst are shown in Fig. 7. Previous to the NH₃-TPD analysis, the samples were reduced at the same temperature as that used to activate them before the APH reaction: 500 °C for the Ni/Al₃Fe₁-500 and Ni/Al₃Fe₁-625, 650 °C for the Ni/Al₃Fe₁-750 (1) and 725 °C for the Ni/Al₃Fe₁-750 (2). All catalysts presented three regions characteristic of the strength of the acid sites with maxima at the ranges 177–194 °C, 261–289 °C, and 411–536 °C, corresponding to weak (T1), low-moderate (T2), and strong (T3), respectively.

The proportion of the low-moderate (F2) and strong (F3) acid sites rose when the calcination temperature increased from 500 to 625 °C. Then, raising the calcination temperature to 750 °C favored increasing the proportion of the low-moderate acid sites and decreasing the strong acid sites. In addition, boosting the activation temperature of the Ni/Al₃Fe₁-750 from 650 (Ni/Al₃Fe₁-750 (1)) to 725 °C (Ni/Al₃Fe₁-750 (2)) slightly increased the proportion of the low-moderate and strong acid sites, but diminished the temperature of these acid sites, especially the strong acid sites.

Fig. 7 NH₃-TPD profiles of the reduced samples.

The total amount of acid sites increased slightly from 777.34 to 881.54 μmol NH₃/g_{cat} when the calcination temperature was raised from 500 to 625 °C, respectively. However, raising it to 750 °C decreased half of the total amount of acid sites. In addition, increasing the reduction temperature from 650 to 725 °C reduced the amount of acid sites from 433.24 to 337.43 μmol NH₃/g_{cat}, respectively.

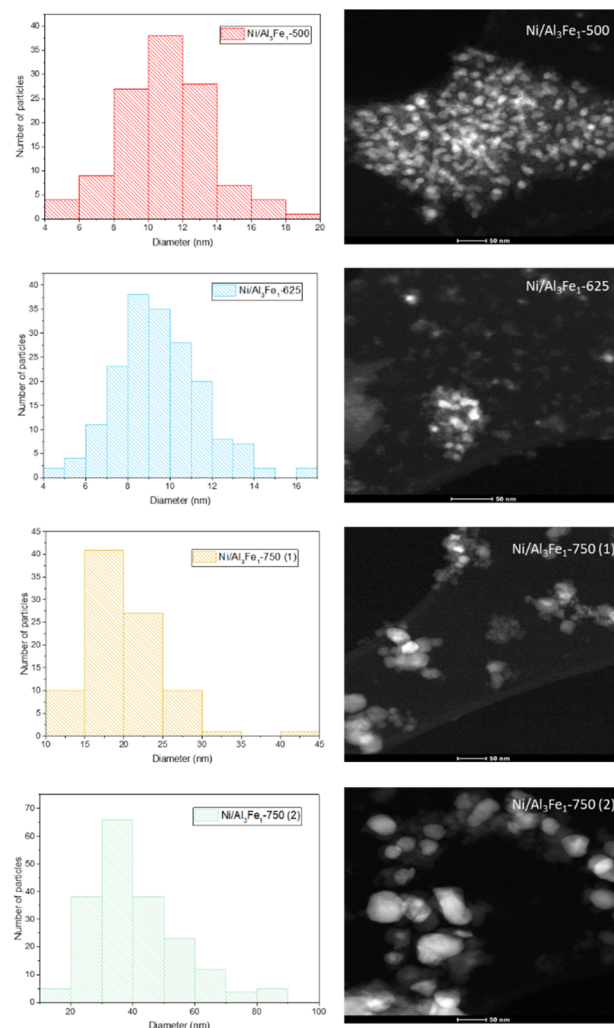


Fig. 8 The nickel-rich particle size distribution and STEM images of the used catalysts.

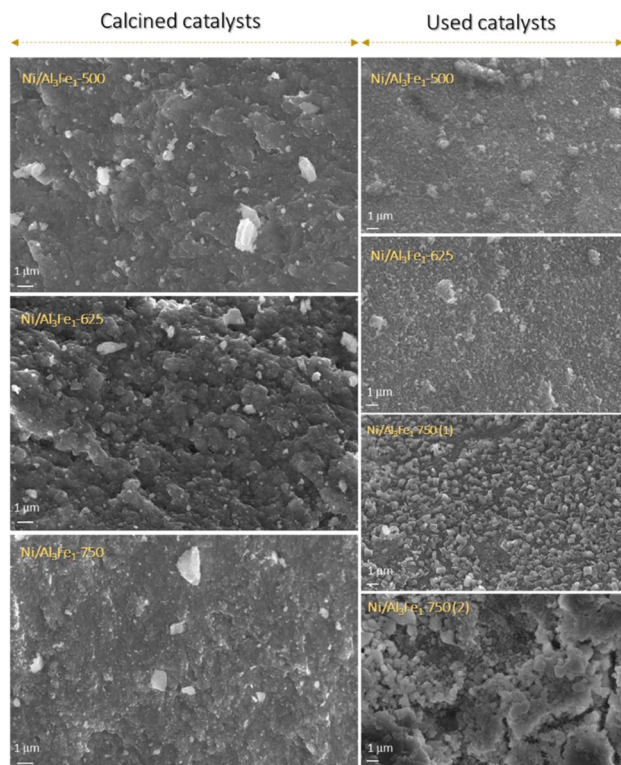


Fig. 9 FESEM images of the calcined and used catalysts from left to right.

Scanning transmission electron microscopy. Scanning transmission electron microscopy (STEM) was applied to determine the metal crystallite sizes of the samples. Fig. 8 shows the nickel-rich particle size distribution of the catalysts, calculated by image processing software. More than 90 particles were measured per sample. The estimated nickel-rich particle size was 10 to 41 nm (Table 3).

The same trend of the particle sizes obtained by the XRD technique was observed with the STEM technique. Increasing the calcination temperature from 500 to 625 °C decreased the nickel-rich crystallite size slightly from 11 to 10 nm, improving the dispersion. The Ni/Al₃Fe₁-500 and Ni/Al₃Fe₁-625 catalysts showed around 34% and 63% of nickel-rich particle sizes below 10 nm, respectively. This corroborates the XRD results and the higher dispersion of the nickel-rich phase on the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst compared to the Ni/Al₃Fe₁-500 catalyst. A further

increase in calcination temperature to 750 °C caused a diminution in the nickel-rich phase dispersion. In addition, the nickel-rich crystallite size increased from 20 to 41 nm when the Ni/Al₃Fe₁-750 was reduced at high temperatures, and its dispersion subsequently decreased.

Field emission scanning electron microscopy. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the samples are displayed in Fig. 9. The morphology of the catalysts changed after their use due to the presence of the boehmite, as identified by the XRD technique.

The variations in the morphology depended on the operating conditions, such as hydrothermal temperature, treatment time, and reactant concentrations. The morphologies included cubes, elongated shapes, thick plates, and platelet-like or flower-like particles.^{48,49}

Additionally, elemental analysis of the spent catalysts was performed in order to determine coke formation. Increasing the calcination temperature favored the coke formation expressed using the ratio $\text{mg C}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{g}_{\text{glycerol reacted}})$ in the Ni/Al₃Fe₁ catalyst (1.99 to 4.29 $\text{mg C}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{g}_{\text{glycerol reacted}})$). Meanwhile, boosting the reduction temperature from 650 to 725 °C slightly decreased the coke formation, 4.29 to 3.92 $\text{mg C}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{g}_{\text{glycerol reacted}})$ (Table 4). The H content in the used catalysts follows a similar trend to the TGA results (% total weight loss) and could be related to boehmite formation.

Discussion

This study aimed to optimize the calcination temperature of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst in the APH of glycerol without external hydrogen addition. In this context, Ni/Al₃Fe₁ catalysts calcined at different temperatures (500, 625, and 750 °C) were prepared by the co-precipitation method and tested in the APH of glycerol under the same operating conditions.

The results showed that the Ni/Al₃Fe₁ catalyst calcined at 625 °C presented the best catalytic activity, obtaining a glycerol conversion of around 53%. The proportion of the carbon selectivity to liquid (80%) and gas (20%) products is the same for all catalysts. This could mean the calcination or reduction temperatures did not affect this distribution. Then, the total carbon selectivity to liquid and gas products is determined by the operating conditions, and the catalyst is also influenced. Thus, Garcia *et al.*³⁹ obtained about 25% and 75% of total carbon selectivity to gas and liquid products, respectively, during the APR of glycerol over Ni/Al coprecipitated catalyst under the same operating conditions (34 bar, 10 wt% glycerol, and 227 °C). The higher carbon selectivity to liquids with the Ni/Al₃Fe₁ catalyst than with the Ni/Al catalyst could indicate the positive effect of Fe.

The yield to 1,2-PDO, the main liquid product, was 209 mg g^{-1} glycerol and 192 mg g^{-1} glycerol for the catalysts calcined at 625 and 500 °C, respectively. The H₂ yield, expressed as $\text{mg H}_2/\text{mol C fed}$, was 47 and 34 for these catalysts, respectively. These results indicate a slight improvement using the catalyst calcined at 625 °C. On the other hand, the catalyst calcined at 750 °C and reduced at two different temperatures (650 and 725 °C) showed low catalytic activity with a 1,2-PDO yield of

Table 4 Elemental analysis results of the used catalysts

| | C (wt%) | H (wt%) | Ratio ($\text{mg C}/(\text{g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{g}_{\text{glycerol reacted}})$) |
|---|---------|---------|--|
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 1.77 | 0.88 | 1.99 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 2.72 | 0.90 | 3.01 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 1.74 | 0.41 | 4.29 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | 1.52 | 0.31 | 3.92 |

around 35 mg g⁻¹ glycerol for both catalysts and an H₂ yield of 13 and 19 mg H₂/mol C fed for the catalysts reduced at 650 and 725 °C, respectively.

The conversion of glycerol is due to reforming reactions that produce gases and liquid phase reactions, mainly by path I (eqn (6)) and path II (eqn (7)).^{30–32} The acid sites of the catalysts participate in path I by dehydrating glycerol to acetol. In contrast, metal sites of the catalysts are involved in reforming reactions that generate hydrogen and path II by the dehydrogenation/decarbonylation of glycerol.¹³

The catalysts calcined at low temperatures, 500 °C and 625 °C, presented a high value of acidity and a small size of Ni-rich phase, both favoring the glycerol conversion. The simultaneous reforming reaction of glycerol that produces hydrogen and its participation in the hydrogenation of acetol explained the high 1,2-PDO yield obtained with these catalysts.

In addition, the H₂/CO₂ ratio in the product gas with the catalysts calcined at 500 and 625 °C was 0.25 and 0.30, respectively, which was significantly lower than 7/3 of the stoichiometric ratio of glycerol reforming, corroborating the participation of hydrogen in liquid phase reactions.³⁶

With the purpose of increasing the knowledge of the influence of the calcination temperature on reaction routes in a liquid phase, Table 5 shows the total carbon selectivity to the main products of path I, acetol and 1,2-PDO, and the total carbon selectivity to the main products of path II, ethylene glycol and ethanol. It is observed that the main reaction route was path I for all the catalysts tested. Moreover, the total carbon selectivity to path I decreased with the increase in the calcination temperature and the reduction temperature using the catalyst calcined at 750 °C. On the other hand, the total carbon selectivity to the products of path II increased with the calcination and reduction temperatures. The tendency observed with the reduction temperature was found previously by Morales-Marin *et al.*³⁶ in their study of the effect of the reduction temperature on the APR of glycerol over NiAl₂O₄-derived catalysts. They concluded that the reduction at 700 °C or above enhanced the dehydrogenation mechanism, while the catalysts reduced at below 600 °C favored dehydration/hydrogenation products.

Table 5 also shows the ratio of total carbon selectivity to 1,2-PDO/acetol for the catalysts tested. This ratio is directly related to the hydrogenation activity and was significantly higher for the catalysts calcined at 500 °C and 625 °C. The small size of the Ni-rich phase of these catalysts produced more hydrogen and favored the hydrogenation of acetol to 1,2-PDO.

Table 5 Total carbon selectivity to path I and path II, ratio $S_{1,2-PDO}/S_{acetol}$

| | Path I (acetol + 1,2-PDO) | Path II (ethylene glycol + ethanol) | $S_{1,2-PDO}/S_{acetol}$ |
|---|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -500 | 61.3 | 17.5 | 6.8 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -625 | 60.2 | 17.8 | 7.2 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (1) | 57.7 | 22.5 | 1.8 |
| Ni/Al ₃ Fe ₁ -750 (2) | 51.7 | 27.7 | 2.4 |

Freitas *et al.*¹³ found that bimetallic CuNi/Al₂O₃ and CuNi/ZSM-5 catalysts displayed the highest glycerol conversion, 80% and 85%, respectively, with 25% of 1,2-PDO yield at 250 °C and 40 bar, without external hydrogen. They attributed this result to Cu–Ni alloy interaction, high acidity, and good metal dispersion on the catalyst.

Barzegari *et al.*²⁵ reported that the active surface area and Ni dispersion were gradually diminished by boosting the calcination temperature from 600 to 700 °C. In addition, the catalyst calcined at 600 °C showed the highest catalytic activity. This tendency is in accordance with the results obtained with the Ni/Al₃Fe₁ catalysts.

Overall, the high catalytic activity for the APH of glycerol without external hydrogen addition was favored with high acidity and good metal dispersion on the catalyst. In this case, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst was selected as the best due to its high acidity, high metal dispersion, and lower metal leaching than the Ni/Al₃Fe₁-500 catalyst. Thus, the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst demonstrated the best catalytic activity, obtaining the most significant results of H₂ and 1,2-PDO yields. Path I was favored at a low calcination temperature (below 625 °C) because the Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst showed the highest acidity and metal dispersion. Besides, increasing the calcination temperature to 750 °C enhanced the selectivity of dehydrogenation products (EG + ethanol) and decreased the H₂ yield. At the same calcination temperature (750 °C), boosting the reduction temperature from 650 to 725 °C favored both the selectivity of dehydrogenation products (EG + ethanol) and the H₂ yield. This could mean path II was enhanced at high calcination and reduction temperatures (above 725 °C).

Conclusions

An increase in the calcination temperature from 500 to 750 °C produced a significant change in the physicochemical properties of the Ni/Al₃Fe₁ catalyst and its catalytic activity during the APH of glycerol.

The calcined catalyst's surface area was decreased from 233 to 82 m² g⁻¹ with an increase in the calcination temperature; meanwhile, the pore diameter was increased from 3.3 to 7.4 nm. After its use, acceptable stability in the surface area and pore diameter were observed for the Ni/Al₃Fe₁ catalysts calcined at 500 °C and 625 °C, while a significant decrease in surface area and increase in pore diameter were determined for the catalyst calcined at 750 °C.

The Ni/Al₃Fe₁-625 catalyst was selected as the best due to its high acidity, metal dispersion, and catalytic activity, the highest carbon selectivity product being 1,2-PDO. In addition, it experienced less metal leaching than the Ni/Al₃Fe₁-500 catalyst.

Author contributions

R. Raso: investigation, methodology, formal analysis, validation, visualization, writing – original draft. A. Lete: investigation, validation. L. García: conceptualization, supervision, writing – review & editing, funding acquisition. J. Ruiz: methodology, formal analysis, writing – review & editing. M. Oliva:

conceptualization, writing – review & editing. J. Arauzo: supervision, writing – review & editing, funding acquisition.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the AEI/FEDER, EU (project CTQ2017-86893-R) and to the project PID2020-114985RB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033. The authors acknowledge the funding from the Aragón Government (ref. T22_20R), co-funded by FEDER 2014–2020 “Construyendo Europa Desde Aragón.” The authors would also like to acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI of the University of Zaragoza.

References

- 1 Y. Guo, M. Azmat, X. Liu, Y. Wang and G. Lu, *Appl. Energy*, 2012, **92**, 218–223.
- 2 F. Akram, I. ul Haq, S. Raja, A. Mir, S. Qureshi, A. Aqeel and F. Shah, *J. Cleaner Prod.*, 2022, **370**, 133479.
- 3 H. Pan, Q. Xia, Y. Wang, Z. Shen, H. Huang, Z. Ge, X. Li, J. He, X. Wang, L. Li and Y. Wang, *Fuel Process. Technol.*, 2022, **237**, 107421.
- 4 T. Mahlia, Z. Syazmi, M. Mofijur, A. Abas, M. Bilad, H. Ong and A. Silitonga, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2020, **118**, 109526.
- 5 S. Chozhavendhan, M. V. P. Singh, B. Fransila, R. P. Kumar and G. K. Devi, *Curr. Res. Green Sustainable Chem.*, 2020, **1–2**, 1–6.
- 6 M. K. Awasthi, S. Sarsaiya, A. Patel, A. Juneja, R. P. Singh, B. Yan, S. K. Awasthi, A. Jain, T. Liu, Y. Duan, A. Pandey, Z. Zhang and M. J. Taherzadeh, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2020, **127**, 109876.
- 7 R. Cortright, R. Davda and J. Dumesic, *Nature*, 2002, **418**, 964–967.
- 8 N. Pandhare, S. Pudi, P. Biswas and S. Sinha, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, **61**, 90–96.
- 9 V. Yfanti, E. Vasiliadou, S. Sklari and A. Lemonidou, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2017, **92**, 2236–2245.
- 10 Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 179–190.
- 11 A. Gonzalez-Garay, M. Gonzalez-Miquel and G. Guillen-Gosalbez, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 5723–5732.
- 12 R. Raso, L. Garcia, J. Ruiz, M. Oliva and J. Arauzo, *Appl. Catal., B*, 2021, **283**, 119598.
- 13 I. Freitas, R. Manfro and M. Souza, *Appl. Catal., B*, 2018, **220**, 31–41.
- 14 M. El Doukkali, A. Iriondo, N. Miletic, J. Cambra and P. Arias, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 23617–23630.
- 15 R. Chimentao, B. Miranda, D. Ruiz, F. Gispert-Guirado, F. Medina, J. Llorca and J. Santos, *J. Energy Chem.*, 2020, **42**, 185–194.
- 16 E. D'Hondt, S. de Vyver, B. Sels and P. Jacobs, *Chem. Commun.*, 2008, 6011–6012.
- 17 D. Roy, B. Subramaniam and R. Chaudhari, *Catal. Today*, 2010, **156**, 31–37.
- 18 A. Seretis and P. Tsiakaras, *Fuel Process. Technol.*, 2016, **142**, 135–146.
- 19 A. Soares, G. Perez and F. Passos, *Appl. Catal., B*, 2016, **185**, 77–87.
- 20 M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin and G. Suppes, *Appl. Catal., A*, 2005, **281**, 225–231.
- 21 F. Cai, D. Pan, J. Ibrahim, J. Zhang and G. Xiao, *Appl. Catal., A*, 2018, **564**, 172–182.
- 22 V. G. S. Mendonça, I. C. Freitas, R. L. Manfro and M. M. V. M. Souza, *Appl. Catal., A*, 2022, **645**, 118838.
- 23 R. Raso, L. Garcia, J. Ruiz, M. Oliva and J. Arauzo, *Catalysts*, 2020, **10**, 1482.
- 24 Z. Bian, W. Zhong, Y. Yu, Z. Wang, B. Jiang and S. Kawi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 31041–31053.
- 25 F. Barzegari, M. Kazemeini, M. Rezaei, F. Farhadi and A. Keshavarz, *Fuel*, 2022, **322**, 124211.
- 26 H. Ozdemir, M. Oksuzomer and M. Gurkaynak, *Fuel*, 2014, **116**, 63–70.
- 27 X. Li, Q. Wu, B. Zhang, C. Zhang, W. Lin, H. Cheng and F. Zhao, *Catal. Today*, 2018, **302**, 210–216.
- 28 N. Hamzah, W. Z. a. Y. ABD Samad and M. Ambar, *Mater. Sci. Forum*, 2017, **888**, 518–523.
- 29 Z. Xiao, S. Jin, X. Wang, W. Li, J. Wang and C. Liang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16598.
- 30 L. Garcia, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz and J. Arauzo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 20392–20407.
- 31 K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen and Y. Xu, *Fuel*, 2022, **308**, 122014.
- 32 K. Wu, B. Dou, H. Zhang, D. Liu, H. Chen and Y. Xu, *J. Energy Inst.*, 2021, **99**, 198–208.
- 33 J. Remon, J. Gimenez, A. Valiente, L. Garcia and J. Arauzo, *Energy Convers. Manage.*, 2016, **110**, 90–112.
- 34 M. L. Meena, H. Malviya, N. N. Pandhare and P. Biswas, *Curr. Res. Green Sustainable Chem.*, 2022, **5**, 100289.
- 35 A. Arandia, I. Coronado, A. Remiro, A. Gayubo and M. Reinikainen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 13157–13168.
- 36 A. Morales-Marin, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz and C. T. Environm, *Appl. Catal., B*, 2019, **244**, 931–945.
- 37 A. Reynoso, J. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M. Gutierrez-Ortiz and C. T. Environm, *Appl. Catal., B*, 2018, **239**, 86–101.
- 38 M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 39 L. E. Alzamora, J. R. H. Ross, E. C. Kruissink and L. L. Van Reijen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1981, **77**, 665–681.
- 40 J. Chen, L. Yu, J. Sun, Y. Li and W. Xue, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**, 259–263.
- 41 K. Kim, B. Kwak, N. Park, T. Lee, S. Lee and M. Kang, *Ind. Eng. Chem.*, 2017, **46**, 324–336.
- 42 D. Shi, R. Wojcieszak, S. Paul and E. Marceau, *Catalysts*, 2019, **9**, 451.

- 43 L. Wang, D. Li, M. Koike, S. Koso, Y. Nakagawa, Y. Xu and K. Tomishige, *Appl. Catal., A*, 2011, **392**, 248–255.
- 44 V. Uvarov and I. Popov, *Mater. Character.*, 2013, **85**, 111–123.
- 45 M. Mirzaee, M. Amini, M. Sadeghi, F. Mousavi and M. Sharbatdaran, *Ceram.-Silik.*, 2005, **49**, 40–47.
- 46 Z. Wu, Y. Mao, M. Song, X. Yin and M. Zhang, *Catal. Commun.*, 2013, **32**, 52–57.
- 47 F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui and H. Zheng, *J. Chem.*, 2014, 534842.
- 48 R. Denigres, G. Rocha, C. Montes and A. Vieira-Coelho, *Mater. Res.*, 2016, **19**, 659–668.
- 49 Z. Wang, Y. Tian, H. Fan, J. Gong, S. Yang, J. Ma and J. Xu, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1321–1327.

Artículo IV (*Article IV*)

R. Raso, E. Abad, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, J. Arauzo, Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts, *Molecules*, 28 (2023) 6695. DOI: 10.3390/molecules28186695.

Article

Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts

Raquel Raso, Eduardo Abad, Lucía García * , Joaquín Ruiz, Miriam Oliva and Jesús Arauzo

Thermochemical Processes Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, Spain; rroka@unizar.es (R.R.); 778205@unizar.es (E.A.); jruijp@unizar.es (J.R.); miroliva@unizar.es (M.O.); jarauzo@unizar.es (J.A.)

* Correspondence: luciag@unizar.es

Abstract: Renewable hydrogen production by aqueous phase reforming (APR) over Ni/Al-Ca catalysts was studied using pure or refined crude glycerol as feedstock. The APR was carried out in a fixed bed reactor at 238 °C, 37 absolute bar for 3 h, using a solution of 5 wt.% of glycerol, obtaining gas and liquid products. The catalysts were prepared by the co-precipitation method, calcined at different temperatures, and characterized before and after their use by several techniques (XRD, ICP-OES, H₂-TPR, NH₃-TPD, CO₂-TPD, FESEM, and N₂-physisorption). Increasing the calcination temperature and adding Ca decreased the surface area from 256 to 188 m²/g, and its value after the APR changed depending on the feedstock used. The properties of the acid and basic sites of the catalysts influenced the H₂ yield also depending on the feed used. The Ni crystallite was between 6 and 20 nm. In general, the incorporation of Ca into Ni-based catalysts and the increase of the calcination temperature improved H₂ production, obtaining 188 mg H₂/mol C fed during the APR of refined crude glycerol over Ni/AlCa-675 catalyst, which was calcined at 675 °C. This is a promising result from the point of view of enhancing the economic viability of biodiesel.

Keywords: hydrogen; pure/refined crude glycerol; Ni/Al-Ca catalysts; fixed bed reactor



Citation: Raso, R.; Abad, E.; García, L.; Ruiz, J.; Oliva, M.; Arauzo, J. Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts. *Molecules* **2023**, *28*, 6695. <https://doi.org/10.3390/molecules28186695>

Academic Editors: Ana Belén Dongil and José Antonio Odriozola

Received: 18 August 2023

Revised: 7 September 2023

Accepted: 15 September 2023

Published: 19 September 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The past twenty years have seen annual increases in world energy demand mainly due to population growth, together with the requirements of industry and the development of society in general. Most energy comes from the combustion of fossil fuels, such as petroleum oil, coal, and natural gas [1]. However, the consumption of fossil fuels causes environmental problems, such as the greenhouse effect and pollution emissions. Hence, developing and utilizing renewable energies are essential for addressing environmental pollution and the energy crisis [2]. The International Energy Agency (IEA) estimates energy consumption growth from sustainable resources will reach 53% by 2030 [3]. Hence, much research has been devoted to seeking alternatives to reduce the dependence on petroleum and increase the use of renewable energy, such as biodiesel [1,4].

Biodiesel is mainly produced by the catalytic transesterification of triglycerides with alcohol, thereby obtaining glycerol (10% by weight) as a by-product [1]. As the biodiesel industry rapidly expands, a surplus of glycerol is being created, which could negatively affect the biodiesel economy. Therefore, it is fundamental to find efficient alternatives to valorize glycerol [5,6]. In this context, H₂ production from glycerol is a promising method to reduce environmental problems, contributing to the expansion and economic viability of biorefinery [7].

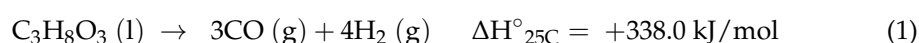
H₂ is the simplest and the most abundant element in the universe, but it is rarely present as gas on Earth [8]. It is considered a clean energy, which only emits water after its combustion. It can be used in many technologies, such as fuel cells for electricity production [9–11]. There are many routes to produce H₂ from glycerol, such as auto-thermal

reforming (ATR, [10,12]), steam reforming (SR, [13,14]), and aqueous phase reforming (APR, [15]).

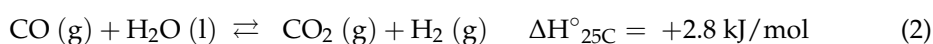
Among these processes, APR is kinetically and thermodynamically feasible for producing H₂ with a low CO concentration [16]. APR was first investigated by the group of Dumesic in 2002 [15]. It is a catalytic process that operates at mild temperatures (200–270 °C) and moderate pressures (25–50 bar) [17]. APR is also energy-efficient because glycerol and water are not vaporized [18], and separating the APR products is easy; hence, it has some advantages over SR [17]. In addition, it is the only process in which the reforming is carried out in the liquid phase [19].

The ideal APR of glycerol yields seven moles of H₂ and three moles of CO₂ per mole of glycerol, combining the decomposition of glycerol and the water–gas shift [16,18] (Equations (1)–(3)).

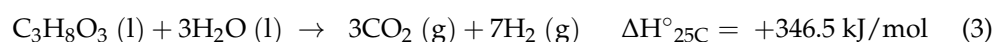
C–C cleavage leading to CO and H₂:



Water–gas shift (WGS):



The overall reaction stoichiometry (ideal APR of glycerol):

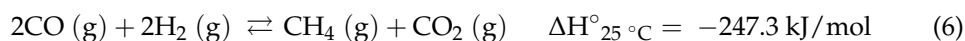
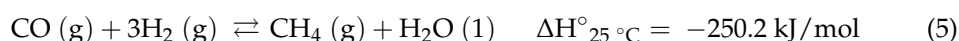
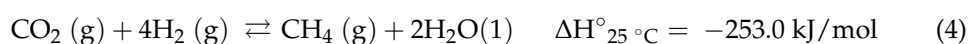


A suitable catalyst for the APR process should be active mainly in the C–C bond scission and the water–gas shift reaction. Pt-based catalysts are often used due to their ability to break C–C bonds and their efficiency for SR/WGS reactions [16,20]. Many studies about H₂ production by the APR of glycerol over Pt-based catalysts have been reported [21–25].

Menezes et al. [26] studied the influence of different oxide supports (Al₂O₃, MgO, ZrO₂, and CeO₂) on Pt-based catalysts for APR of glycerol using a batch reactor. They found that Pt/MgO and Pt/ZrO₂ showed the best activity for H₂ production with low hydrocarbon formation due to their nature as basic oxides, thereby inhibiting methane formation and favoring the WGS reaction.

However, the high cost and the limited availability, in particular, of noble metals (to produce H₂ on an industrial scale) have led to studies aimed towards developing cheap catalysts, such as Ni-based catalysts [27]. Furthermore, Ni-based catalysts have attracted the attention of many authors [17,27–30] due to their good intrinsic C–C cleavage, but their inhibition ability is weak for methane reactions [18,31] (Equations (4)–(6)).

Methanation reactions:



The production of H₂ and CO₂ by APR at low temperatures may be accompanied by methanation/Fischer–Tropsch reactions, which could generate methane and other alkanes, reducing the selectivity to H₂ [32].

García et al. [33] and Remón et al. [34] analyzed the influence of the operating variables on the APR of glycerol over Ni co-precipitated catalysts using a continuous fixed bed reactor. Remón et al. [34] concluded that the best operating conditions for obtaining a high gas yield were 238 °C, 39 bar, and high W/m_{glycerol} ratio (38 g_{catalyst} min/g_{glycerol}). García et al. [33] found that a low glycerol content in the solution increased the H₂ yield. Moreover, the H₂ content in the gas decreased while the CH₄ content increased with rising pressure [33]. As

such, some favorable operating conditions to obtain a high H₂ yield can be: 238 °C, 37 bar, 5 wt.% of glycerol, and 40 g_{catalyst}·min/g_{glycerol}.

Ni-based catalysts can be enhanced and stabilized by employing certain supports and metals, thereby obtaining a high yield of hydrogen in APR and inhibiting the deactivation of the catalysts due to coke formation [31]. Alumina as a support has attracted considerable interest due to its high surface area, which enhances metal dispersion. However, it is known that alumina supports are susceptible to suffering deactivation due to metal particle sintering and carbon deposition, issues that negatively affect their long-term stability [35–38]. The formation of coke deposits has been associated with cracking, polymerization, and dehydration reactions, which occur on the acid sites of alumina, while sintering has been related to a transition of alumina to a crystalline phase during the reaction [35]. Therefore, many authors have reported using Cu, Zn, La, Br, and Co as structural modifiers of Ni/Al₂O₃, effectively promoting the APR of glycerol. In addition, basic oxides, such as La₂O₃, CeO₂, MgO, or CaO, have been used to modify or neutralize the acid alumina [17]. Hence, the design of a stable support material with high selectivity to H₂ is key for the viability of the APR process. Shabaker et al. [39] reported that adding Sn to Ni favored the reduction of methane by reducing the C-O fracture and the improvement of hydrogen production by increasing the C-C fracture. Iriondo et al. [40] investigated the APR of glycerol over monometallic (Ni or Pt) and bimetallic (PtNi) catalysts supported on γ-Al₂O₃ and La₂O₃-modified γ-Al₂O₃ using a fixed bed reactor. They observed that PtNi catalysts were the most active, while Ni catalysts suffered an increasing deactivation with the temperature. In addition, the presence of La₂O₃ in the catalysts improved the H₂ production.

Morales-Marín et al. [17] studied the effect of promoters (Ce or Mg) in the NiAl₂O₄ spinel-derived catalysts for the APR of glycerol using a fixed bed reactor. They found that adding the promoters slightly increased the selectivity to hydrogen, diminishing the CO/CO₂ and CO/H₂ ratio in the gas phase products.

With this background, the present work studied the influence of adding Ca to the Ni/Al catalyst during the APR of glycerol.

CaO has been employed as a promoter of Ni/Al₂O₃ catalysts because of its basicity, low cost, and wide availability. It not only neutralizes the acid sites on alumina but also favors H₂O adsorption and -OH mobility, thus accelerating carbon oxidation and inhibiting coke deposition [13,41]. Moreover, CaO can adsorb CO₂ during the reforming system [41].

Compared with pure glycerol, crude glycerol includes many impurities, such as soap, alkali, ester, salts, and non-glycerin organic compounds, which will affect the APR for H₂ production. Therefore, it is necessary to understand the influence of the impurities in crude glycerol during APR for H₂ production [2]. A few studies have used crude glycerol during APR [31,34,42]. Boga et al. [43] studied the effect of the impurities (soap, methanol, and ester) in crude glycerol (containing 6.85 wt.% glycerol, 1.62 wt.% soaps, 1.55 wt.% methanol, and 0.07 wt.% ester) during APR over Pt-based catalysts at 29 bar and 225 °C, obtaining less activity with the crude glycerol compared with pure glycerol (6.85 wt.%). Lenhert and Claus [44] analyzed the APR of pure and crude glycerol using several Pt-based catalysts at 250 °C and 20 bar. They observed that the presence of NaCl in crude glycerol affected H₂ production and caused more significant catalyst deactivation than pure glycerol. Other authors [2,45,46] have investigated the effect of impurities, such as methanol, acetic acid, KOH, sulfuric acid, NaOH, and phosphoric acid, in pure glycerol during APR over Ni-based catalysts. They found that methanol and acetic acid impurities negatively affected the APR, causing a decrease in the conversion to gases and glycerol conversion. At the same time, the KOH increased the glycerol conversion and enhanced H₂ production. They also found that Ni leaching increased under acidic conditions. In addition, Wu et al. [2] reported that including CaO in the bed can increase the H₂ conversion and production rate in the APR of a glycerol solution containing impurities.

Taking into consideration the possible presence of three impurities (methanol, acetic acid, and KOH) in crude glycerol [34,42] and the effect of CaO on the H₂ production studied by other authors [2,13,31], this work investigated the impact of adding Ca as a promoter

in APR using crude glycerol. KOH is usually employed as a homogeneous catalyst, while methanol is used to react with triglycerides in biodiesel production. Acetic acid helps remove the soaps in crude glycerol during its purification step [4,34].

This study has two main innovations in the context of catalyst development for glycerol valorization. The first one is the preparation and characterization of Ni/Al coprecipitated catalysts with Ca using NH₃-TPD and CO₂-TPD, among other techniques. The metals in these catalysts (Ni, Al, and Ca) are not expensive and have high availability. The second one is the use of these catalysts in the APR of glycerol, including pure and refined crude glycerol. This research is relevant for the purpose of H₂ production using as the feed an industrial by-product, glycerol, employing low-cost catalysts.

To the best of our knowledge, this is the first study on the effect of Ca on Ni/Al catalysts during APR using pure and refined crude glycerol with the goal of increasing the H₂ yield.

The Ni/Al-Ca catalysts were prepared by the co-precipitation method, changing the molar ratio of Ca/Al from 0 to 7.5%. After calcination, the phases presented in the catalysts were CaO, Al₂O₃, NiAl₂O₄, and NiO. For simplicity, the catalysts were named Ni/Al-Ca. In addition, the influence of the calcination temperature was analyzed, characterizing the fresh and used catalysts by several techniques, such as hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), N₂-physisorption, temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), and carbon dioxide (CO₂-TPD).

2. Results

In the present work, two types of glycerol were used during the aqueous phase reforming: (1) pure glycerol as a chemical reagent, and (2) refined crude glycerol obtained from biodiesel production.

2.1. Physicochemical Characteristics of the Fresh Catalysts

2.1.1. Composition and Textural Properties

The theoretical value of the molar ratio (expressed as %) of the Ca/Al in the catalyst with Ca was 7.5%. Table 1 shows the Ni, Al, and Ca contents determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The metal content was in good agreement with the theoretical value for all catalysts except for the Ni/AlCa-500 catalyst (sample with Ca and calcined at 500 °C). This error could be related to the agitation rate and the velocity rate of the addition of the precipitate agent until the required final pH, among others.

Table 1. Composition of the calcined catalysts.

| Sample | Ni ¹ (molar%) | Al ¹ (molar%) | Ca ¹ (molar%) | Ni ² (molar%) | Al ² (molar%) | Ca ² (molar%) | Ca/Al ² (molar%) |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Ni/Al-500 | 28 | 72 | - | 28.3 ³ | 71.7 ³ | - | 0 |
| Ni/Al-675 | 28 | 72 | - | 29.0 | 71.0 | - | 0 |
| Ni/AlCa-500 | 28 | 67 | 5 | 25.9 | 69.1 | 5.0 | 7.2 |
| Ni/AlCa-675 | 28 | 67 | 5 | 28.5 | 66.4 | 5.1 | 7.7 |

¹ Theoretical value. ² Analysis value determined by ICP-OES. ³ Raso et al. [47].

All catalysts presented a type IV isotherm with a hysteresis loop (type H2), according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification [48], which is typical of mesoporous materials, as shown in Figure 1A. The H2-type hysteresis loop indicates particles with an irregular structure and a non-uniform shape and size [13].

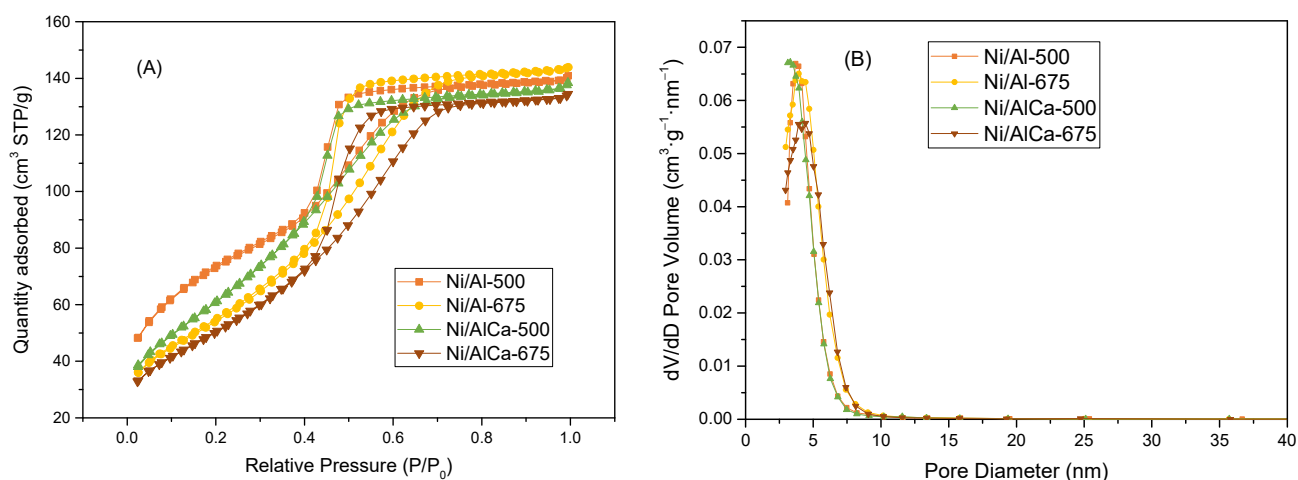


Figure 1. N_2 adsorption–desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of the calcined catalysts.

The hysteresis loop shifted to higher relative pressure (P/P_0) with an increase in the calcination temperature, which suggests that framework pores were gradually changed into textural pores because of sintering, as reported by Yu et al. [11]. The pore size distribution was calculated using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) adsorption method, shown in Figure 1B. The pore diameter of the samples was in the range of 3–4 nm (Table 2), corresponding to the mesopores structure [48].

Table 2. Textural properties of the calcined catalysts.

| Sample | S_{BET}^1 (m^2/g) | v_p^2 (cm^3/g) | d_p^2 (nm) |
|-------------|----------------------------|-------------------------|-----------------|
| Ni/Al-500 | 256 | 0.145 | 3.7 |
| Ni/Al-675 | 203 | 0.193 | 3.9 |
| Ni/AlCa-500 | 232 | 0.147 | 3.3 |
| Ni/AlCa-675 | 188 | 0.180 | 4.4 |

¹ The BET method. ² The BJH adsorption method.

Table 2 displays the textural properties of the calcined catalysts. The surface area was obtained using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The addition of Ca to the Ni/Al catalysts decreased the specific surface area from 256 to 232 m^2/g for the catalysts calcined at 500 °C and from 203 to 188 m^2/g for the catalysts calcined at 675 °C. This could be due to the small specific surface area of CaO, which would lead to such decreases [49]. Other authors have found a similar trend [49–51].

In addition, it was observed that the increase in the calcination temperature also diminished the specific surface area from 256 to 203 m^2/g for the Ni/Al catalyst and from 232 to 188 m^2/g for the Ni/AlCa catalyst, the same trend as reported by other authors [11,51,52].

2.1.2. Crystalline Structure

The crystalline phases of the catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns of the calcined samples are shown in Figure 2.

The patterns show an amorphous structure, which was more crystalline with the increase in the calcination temperature. For this reason, it was difficult to identify the characteristic phases. All catalysts presented the γ - Al_2O_3 (JCPDS 00-050-0741) and $NiAl_2O_4$ (JCPDS, 00-010-0339) and NiO (JCPDS, 00-047-1049) phases in their structure. In addition, it was observed that the Ni/AlCa (Ni/AlCa-500 and Ni/AlCa-675) catalysts showed an additional peak corresponding to the CaO (JCPDS, 00-037-1497) phase.

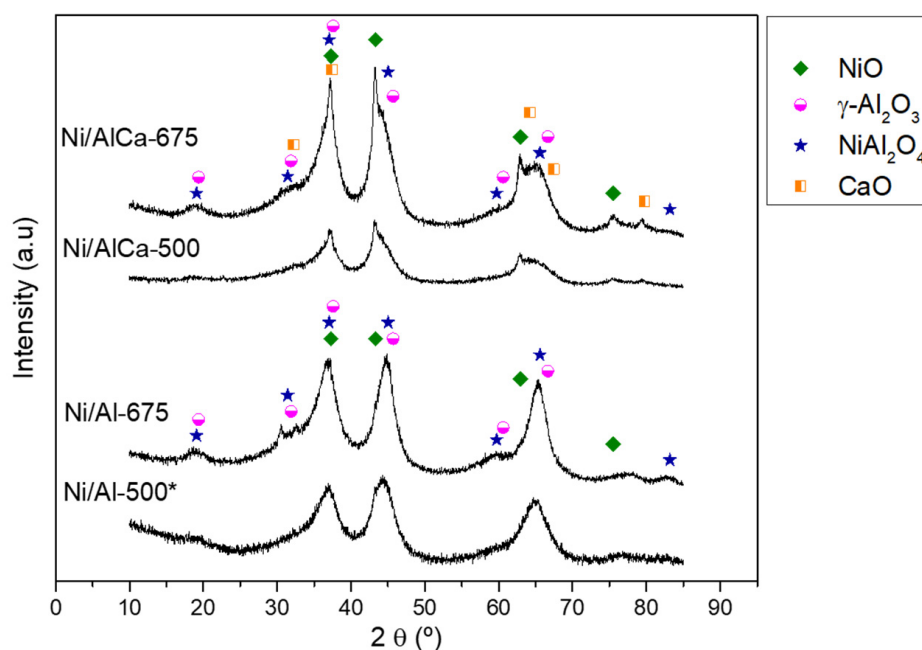


Figure 2. XRD patterns of the calcined catalysts. * Raso et al. [47].

The calculation of the NiO crystalline size was not possible for all of the catalysts due to the overlap between nickel oxide and the other phases. The results showed that the crystallinity increased with an increase in the calcination temperature, demonstrating the agglomeration of particles at higher temperatures [13]. In addition, adding Ca favored the clarity of the peak characteristic of NiO phases at $2\theta = 43, 63,$ and 75° , especially in the Ni/AlCa-675 catalyst. There were no peaks corresponding to the interaction between CaO and Al₂O₃ to form calcium aluminates (Ca₄Al₆O₁₃, CaAl₂O₄, or Ca₁₂Al₁₄O₃₃) due to the weak Ca-Al interaction during the catalyst preparation [11].

2.1.3. Reducibility

The reducibility of the fresh samples was measured by hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR). Figure 3 displays the H₂-TPR profiles of the calcined samples. All catalysts showed two peaks except the Ni/Al-675 catalyst, which presented only one peak. The first peaks (329–418 °C) are attributed to the reduction of the NiO phase with less interaction with the support (α -NiO). Meanwhile, the second peaks (613–733 °C) are ascribed to the reduction of the NiO with strong interaction with the support (γ -NiO, NiAl₂O₄). Generally, the peaks at low temperatures (200–440 °C) are assigned to the reduction of α -NiO, while at the high temperatures (550–770 °C), they are attributed to the reduction of γ -NiO [53].

The ratio of the different phases was calculated, as displayed in Table 3. The addition of Ca favored the increase in the proportion of α -NiO, whereas γ -NiO decreased, probably because the Ni in the spinel phase is replaced by the NiO phase, as reported by Medrano et al. [50]. They found that the increase in the Ca/Al molar ratio increased the first peak but decreased the second one in H₂ consumption. Elias et al. [54] also found the same trend and suggested that it could be because of competition between the calcium and nickel to interact with the Al₂O₃, causing the formation of nickel species with weak Al₂O₃ interaction, as also reported by Dias et al. [55]. The H₂-TPR results are in accordance with the XRD patterns due to the increment of the intensity of the NiO phase with Ni/AlCa catalysts.

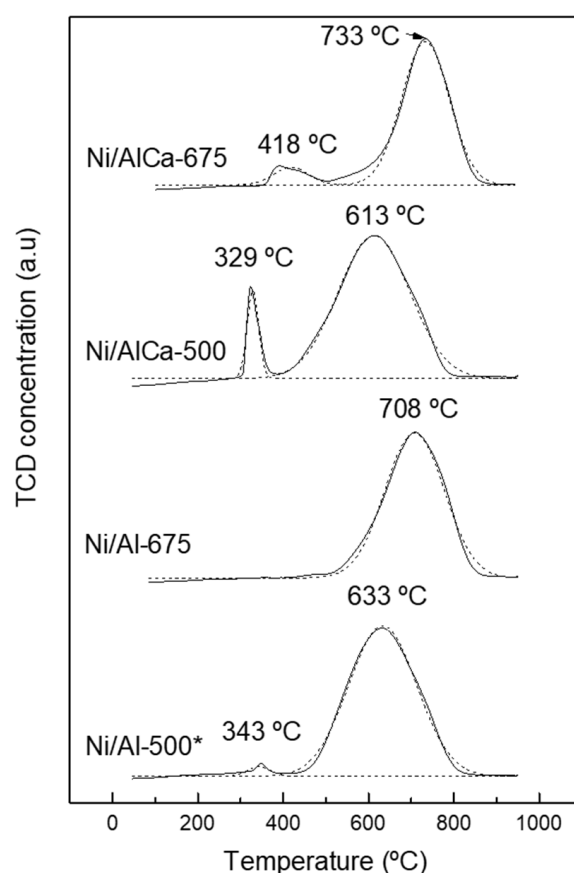


Figure 3. H₂-TPR profiles of the calcined catalysts. * Raso et al. [47].

Table 3. H₂-TPR results of the calcined samples.

| Sample | Temperature (°C)/Relative Amount (%) ¹ | | Total H ₂ Consumption Ni _{red} ² | |
|-------------|---|-----------|---|-------|
| | T1/F1 | T2/F2 | mmol H ₂ /g _{cat} | % |
| Ni/Al-500 | 343/2.1 | 633/97.9 | 4.42 | 90.21 |
| Ni/Al-675 | - | 708/100.0 | 4.31 | 86.01 |
| Ni/AlCa-500 | 329/8.8 | 613/91.2 | 4.78 | 100 |
| Ni/AlCa-675 | 418/8.0 | 733/92.0 | 4.40 | 89.41 |

¹ Calculated from Gaussian deconvolution of H₂-TPR profiles. ² Reduced Ni.

Furthermore, the reduction temperature peaks corresponding to the spinel moved towards higher values with the increase in the calcination temperature from 633 to 708 °C and from 613 to 733 °C for the Ni/Al and Ni/AlCa catalysts, respectively. Raso et al. [52] observed an increase in the reduction temperature peaks of γ -NiO/FeAl₂O₄ from 568 to 802 °C with the rise of the calcination temperature from 500 to 750 °C.

The total H₂ consumption for the catalysts was an average of 4.5 mmol H₂/g. The percentage of Ni_{red} increased with the addition of Ca, obtaining 100% with the Ni/AlCa-500 catalyst.

2.1.4. Acidity and Basicity

The acidity and basicity of the fresh catalysts were analyzed by the temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) and carbon dioxide (CO₂-TPD), respectively.

The NH₃-TPD profiles of the reduced catalysts are shown in Figure 4A. Before the TPD analysis, the samples were reduced at the same temperature as that used to activate them before the APR reaction: 600 °C for the catalysts calcined at 500 °C (Ni/Al-500 and Ni/Al-Ca-500) and 700 °C for the samples calcined at 675 °C (Ni/Al-675 and Ni/Al-Ca-675).

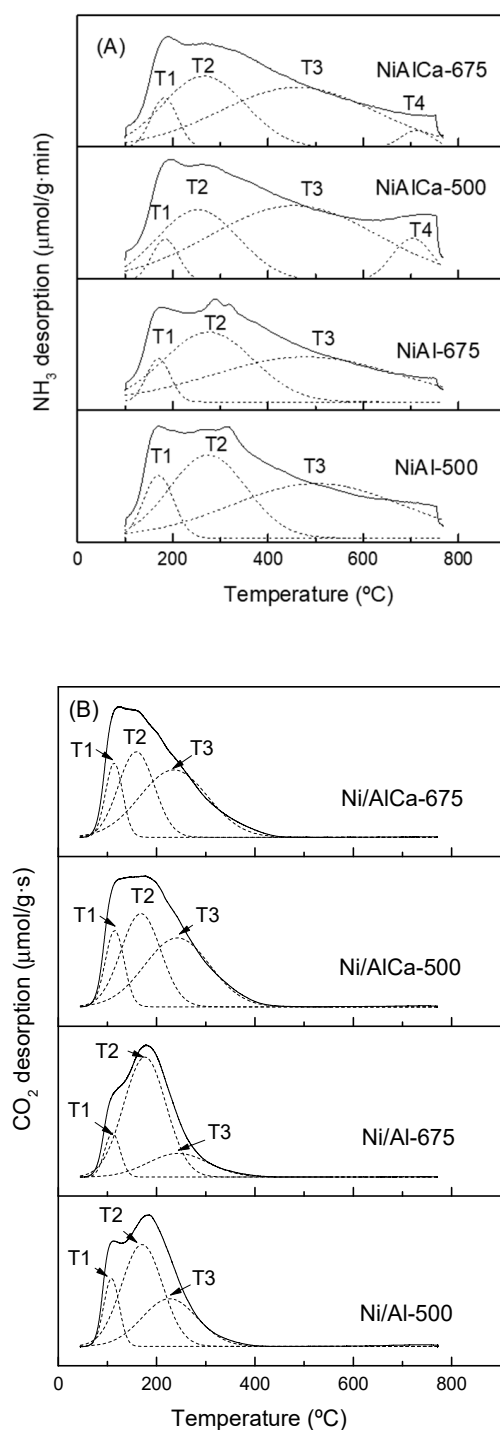


Figure 4. NH₃-TPD (A) and CO₂-TPD (B) profiles of the reduced catalysts.

The Ni/Al catalysts presented three regions characteristic of the strength of the acid sites, while the Ni/AlCa catalysts showed four zones. Hence, the different regions were classified according to the maxima peak and reported by other authors [47,56,57] as weak (170–184 °C), low-moderate (253–275 °C), strong (455–503 °C), and very strong (703–711 °C).

It was observed that the incorporation of Ca into the catalyst decreased the value of the maximum temperature (T2 and T3) and the proportion of the low-moderate (F2) acid sites. This proportion changed from 37.1 to 28.1% and from 41.9 to 20.4% for the catalysts calcined at 500 °C and 675 °C, respectively (Table 4). According to a report by

Elias et al. [54], when alkali is inserted into alumina, it acts as a poison to the alumina Lewis acid sites. Perhaps Ca has a similar effect.

Table 4. NH₃-TPD results of the reduced samples.

| Sample | Temperature (°C)/Relative Amount (%) ¹ | | | | Total NH ₃ Desorption | |
|-------------|---|----------|----------|----------|--|--------------------------------------|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | T4/F4 | μmol NH ₃ /g _{cat} | μmol NH ₃ /m ² |
| Ni/Al-500 | 170/7.3 | 274/37.1 | 503/55.6 | - | 919.58 | 3.59 |
| Ni/Al-675 | 170/10.2 | 275/41.9 | 480/47.9 | - | 548.75 | 2.70 |
| Ni/AlCa-500 | 184/9.0 | 253/28.1 | 455/47.7 | 703/15.2 | 531.93 | 2.29 |
| Ni/AlCa-675 | 182/8.3 | 265/20.4 | 461/47.6 | 711/23.7 | 493.25 | 2.62 |

¹ Calculated from Gaussian deconvolution of NH₃-TPD profiles.

In addition, the total acidity, expressed as μmol NH₃/g_{cat}, decreased when adding Ca and raising the calcination temperature. The decrease in the total acidity with the presence of Ca was more significant for the catalysts calcined at 500 °C. Nevertheless, the total acidity, expressed as μmol NH₃/m² (density of acid sites), diminished only when adding Ca and increasing the calcination temperature for the Ni/Al catalysts. For the Ni/AlCa catalysts, an increase from 2.29 to 2.62 μmol NH₃/m² of the density of acid sites was observed with a rising calcination temperature. This was due to the larger BET surface area of the Ni/AlCa-500 than the Ni/AlCa-675 in proportion to the total acidity value.

Figure 4B displays the CO₂-TPD profiles of the reduced catalysts. Before the TPD analysis, the samples were reduced at the same temperature as that used to activate them before the APR reaction under the operating conditions cited above for the NH₃-TPD analysis. CO₂ is an acidic gas that was adsorbed on some basic sites of the catalysts under reaction conditions [58].

All catalysts showed three regions corresponding to the strength of the basic surface sites, which depend on the different desorption temperatures of the CO₂ [16]. According to Guo et al. [16], the first (T1, 108–115 °C) and second peaks (T2, 159–176 °C) are associated with the occurrence of weak basic surface sites, while the third (T3, 226–243 °C) is considered a different distribution of surface centers with relatively strong basic sites.

As reported by Boukha et al. [59], the desorption at low temperatures (40–150 °C) is related to the decomposition of bicarbonate species, and at medium temperatures (150–350 °C), it is attributed to the decomposition of bidentate carbonate species.

Adding Ca increased the proportion of the first (F1) and third (F3) peaks but decreased that of the second peak (F2) (Table 5). Sabokmalek [13] et al. reported an increase in the strong basic sites with a decrease in the Al/Ca ratio. García-Bordejé et al. [58] observed that incorporating alkaline metals (K, Ba, and Na) into Ni/Al and Ru/Al catalysts increases the amount of weak and strong basic sites. The presence of alkali produces a rise in the number and strength of the O²⁻ basic sites on the catalyst surface [54]. For monometallic catalysts, CO₂ could be adsorbed on Lewis basic sites of the metal (Ru or Ni) and Brønsted basic hydroxyl groups of the Al₂O₃ support [58].

Table 5. CO₂-TPD results of the reduced samples.

| Sample | Temperature (°C)/Relative Amount (%) ¹ | | | Total CO ₂ Desorption | |
|-------------|---|----------|----------|--|--------------------------------------|
| | T1/F1 | T2/F2 | T3/F3 | μmol CO ₂ /g _{cat} | μmol CO ₂ /m ² |
| Ni/Al-500 | 108/13.3 | 170/53.4 | 226/33.3 | 81.44 | 0.32 |
| Ni/Al-675 | 110/9.4 | 176/70.7 | 243/19.9 | 73.56 | 0.46 |
| Ni/AlCa-500 | 115/14.8 | 168/38.6 | 242/46.6 | 156.17 | 0.67 |
| Ni/AlCa-675 | 114/14.1 | 159/34.3 | 235/51.6 | 118.52 | 0.63 |

¹ Calculated from Gaussian deconvolution of CO₂-TPD profiles.

In addition, the total basicity, expressed as $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, increased with increasing the Ca; for example, from 81.44 to 156.17 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ for the Ni/Al-500 and Ni/AlCa-500 catalysts, respectively. However, it diminished when the calcination temperature was raised; for example, from 81.44 (Ni/Al-500) to 73.56 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ (Ni/Al-675) in the case of the Ni/Al catalysts. Goma et al. [60] reported an increase in basicity after adding Ca to Ni-based catalysts (Ni/CSZ catalysts, where CSZ is Calcia-Stabilized Zirconia). Barzegari et al. [61] observed a reduction in basic sites when the calcination temperature increased. Nevertheless, for the Ni/Al catalysts, a rise from 0.32 to 0.46 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ in the density of basic sites was observed with an increasing calcination temperature due to the BET surface area of the Ni/Al-500 being larger than that of the Ni/Al-675 in proportion to the total basicity value.

2.1.5. Morphology

The fresh catalyst morphology was analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM). Figure 5 shows the FESEM images of the calcined catalysts. It was observed that by increasing the calcination temperature and adding Ca, the Ni/Al catalyst morphology was slightly changed. An increase in calcination temperature enhanced the particle size due to the agglomeration occurrence in a hot environment, as reported by Sabokmalek et al. [13].

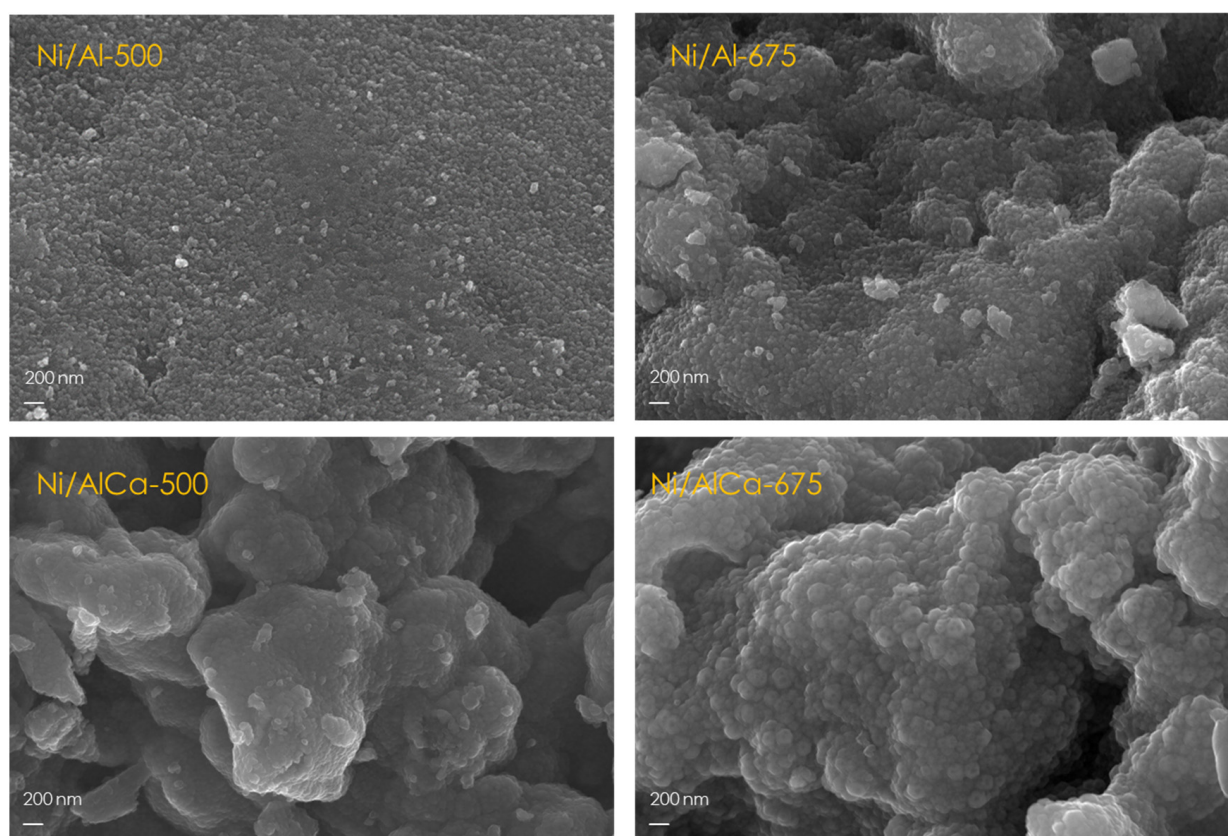


Figure 5. FESEM images of the calcined catalysts.

2.2. Results from Pure Glycerol

2.2.1. Catalytic Performance

Figure 6 shows the catalytic activity of the catalysts during the APR of glycerol. It was observed that the glycerol conversion was around 52% for all of them, except for the Ni/AlCa-500, maybe because of the low amount of Ni content in that catalyst and its smaller pore diameter. According to the ICP-OES analysis, the Ni/AlCa-500 was the worst synthesized, with around 7% of relative error. Adding Ca to the catalysts

calcined at 675 °C did not affect the glycerol conversion or carbon yield to products (liquid and gas). Increasing the calcination temperature for the catalysts without Ca favored the production of the carbon yield to liquid but reduced the carbon yield to gas. The distribution of the carbon selectivity to liquid products and the ratios of 1,2-PDO/acetol and (ethanol + ethylene glycol)/(acetol + 1,2-PDO) were very similar for the different catalysts studied, demonstrating that these phenomena did not depend on the catalyst (Figure S1).

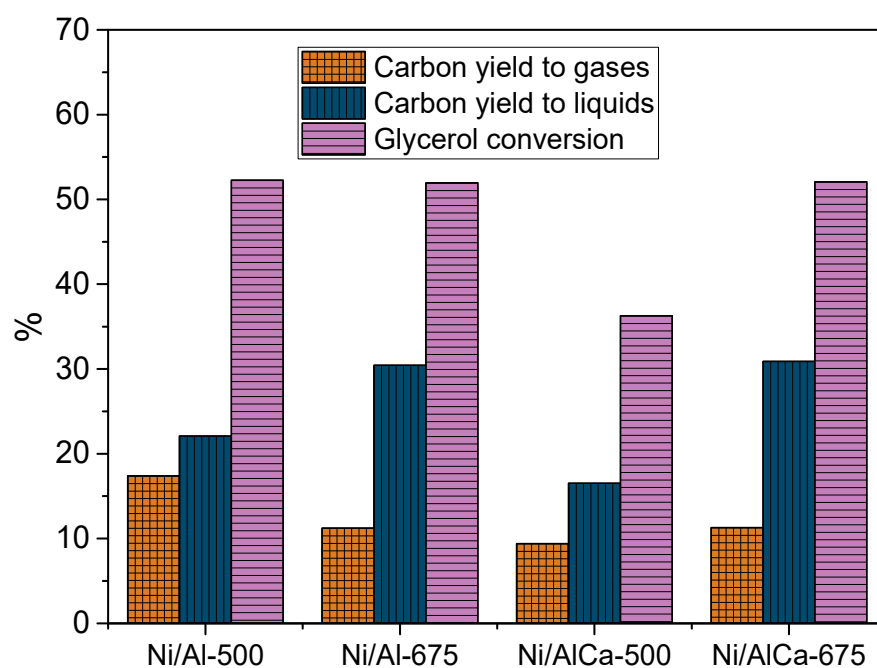


Figure 6. The catalytic activity of the catalysts during the APR of pure glycerol.

The purpose of this work was to increase the carbon yield to gases and, principally, the hydrogen yield. To achieve this, the APR of glycerol was carried out at 238 °C and 37 bar for 3 h, using a solution of 5 wt.% of glycerol in milli-Q water, which was pumped into the reactor at 1 mL/min. A comparison of the results obtained in this work with those reported by Raso et al. [47], who carried out the catalytic test at 227 °C and 34 bar, using the same Ni/Al-500 catalyst but 10% of glycerol, revealed an increase in the carbon yield to gases from 5.1% [47] to 17.4% and in the glycerol conversion from 24.7% [47] to 52.3%. These results corroborate the significant influence of the operating conditions on the products obtained.

Increasing the calcination temperature for catalysts without Ca and then adding Ca favored an increase in the H₂ content in the product gas. It also enhanced the ratio of H₂/CO₂ in the APR of glycerol, as shown in Table 6. The stoichiometric H₂/CO₂ ratio should be 2.3 in an ideal glycerol APR reaction [17]. The samples showed an H₂/CO₂ ratio of around 0.34 to 0.73, suggesting that some hydrogen was consumed in parallel reactions; for example, the hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol.

Table 6. Gas composition (vol%, N₂, and H₂O free), using pure glycerol as feed.

| Sample | H ₂ | Others ¹ | H ₂ /CO ₂ |
|-------------|----------------|---------------------|---------------------------------|
| Ni/Al-500 | 16.8 | 83.2 | 0.34 |
| Ni/Al-675 | 29.9 | 70.1 | 0.53 |
| Ni/AlCa-500 | 39.7 | 60.3 | 0.68 |
| Ni/AlCa-675 | 36.8 | 63.2 | 0.73 |

¹ Others: CO₂, CH₄, C₂H₆, and C₃H₈.

It was also observed that the hydrogen yield, expressed as mg H₂/mol C fed, was increased by adding Ca and increasing the calcination temperature, as shown in Figure 7. Therefore, these two parameters positively influence hydrogen production during the APR of glycerol. Moreover, no carbon monoxide was detected, which is beneficial for H₂ application in PEM (proton exchange membrane) fuels.

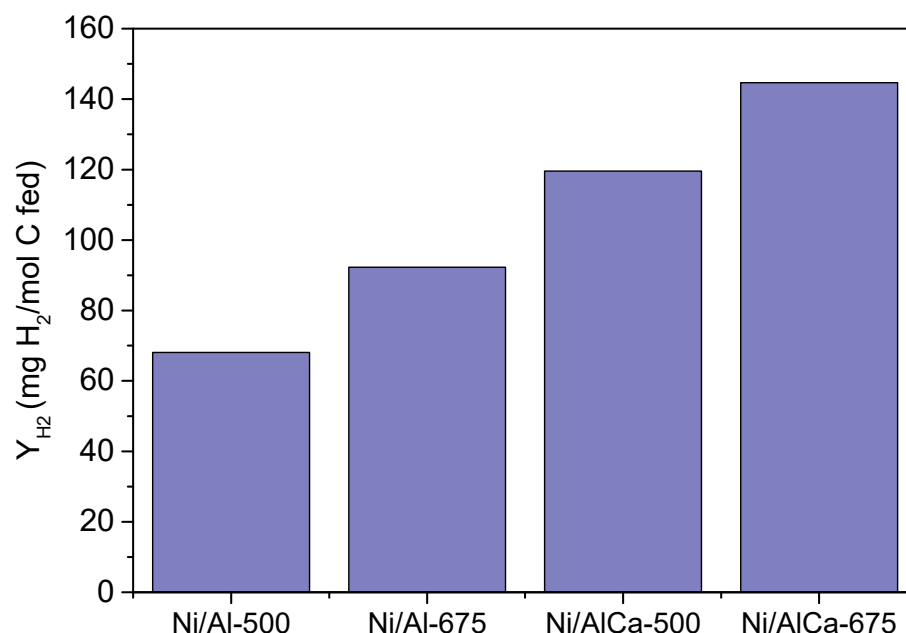


Figure 7. Hydrogen yield (Y_{H_2}) of all the catalysts during the APR of pure glycerol.

Overall, the catalysts showed amphoteric surface properties. The catalysts with Ca (Ni/AlCa-500 and Ni/AlCa-675) showed a low density of acid sites (i.e., inhibition of dehydration reactions) and a high density of basic sites (i.e., promotion of WGS reactions) related to enhanced hydrogen selectivity [17]. The H₂ yield follows the order Ni/AlCa-675 > Ni/AlCa-500 > Ni/Al-675 > Ni/Al-500, which is opposite to the total acidity expressed as $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$. This fact could indicate a relationship between low acidity and H₂ yield.

2.2.2. Catalyst Characterization

Table 7 shows the textural properties of the spent catalysts. The specific surface area and pore volume of the catalysts without Ca decreased after use. However, the pore diameter increased for the Ni/Al-675 catalyst from 3.9 to 6.8 nm, with a decrease in the surface area of around 33%. Adding Ca increased the specific area of the catalysts after use, diminishing the pore volume and diameter.

Table 7. Textural properties, boehmite, and Ni crystallite sizes of the used catalyst.

| Sample | S_{BET}^1 (m ² /g) | v_p^2 (cm ³ /g) | d_p^2 (nm) | D_{boehmite}^3 (nm) | D_{Ni}^3 (nm) |
|-------------|---|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------------|
| Ni/Al-500 | 241 (±8) | 0.089 (±0.020) | 3.1 (±0.0) | 28.3 | 5.8 |
| Ni/Al-675 | 134 (±3) | 0.168 (±0.004) | 6.8 (±0.4) | 29.9 | 19.9 |
| Ni/AlCa-500 | 244 (±4) | 0.097 (±0.008) | 3.0 (±0.0) | 20.0 | 14.4 |
| Ni/AlCa-675 | 192 (±8) | 0.132 (±0.012) | 3.1 (±0.1) | 15.0 | 20.4 |

¹ The BET method. ² The BJH adsorption method. ³ Boehmite and Ni crystallite sizes calculated from the Scherrer equation.

The XRD patterns of the spent catalysts were analyzed in order to determine the crystalline phases after use, as shown in Figure 8A. The XRD patterns of the reduced samples were not analyzed because Raso et al. [47] reported no significant differences

between the reduced and spent catalysts, and only the appearance of an additional peak characteristic of the boehmite in the used catalysts.

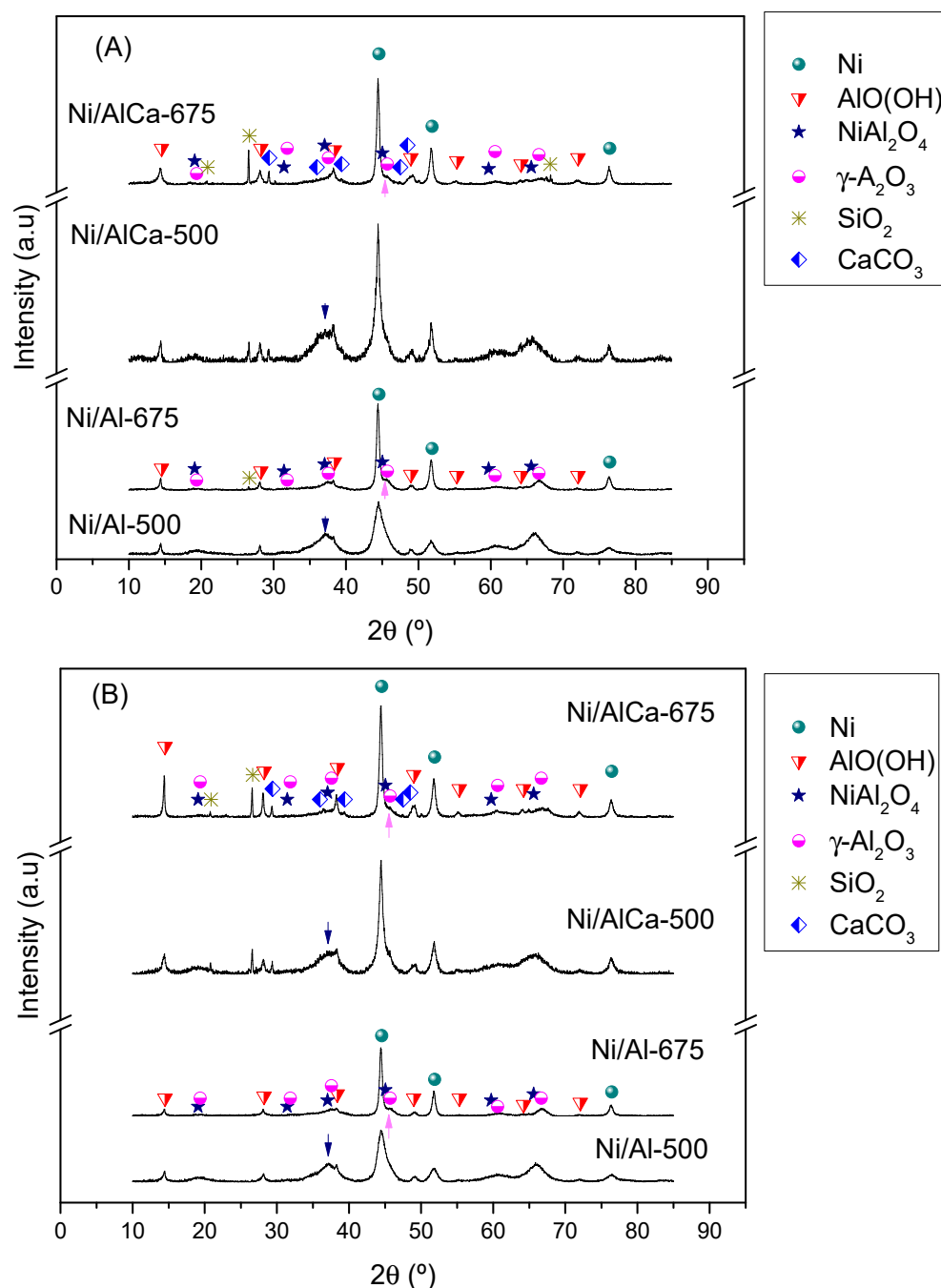


Figure 8. XRD patterns of the spent catalysts using different glycerol as feed: (A) pure glycerol and (B) refined crude glycerol. Blue arrow: NiAl_2O_4 at $2\theta = 37.0^\circ$; pink arrow: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at $2\theta = 45.7^\circ$.

All the catalysts had phases in their structure corresponding to Ni (JCPDS 00-004-0850), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and NiAl_2O_4 and boehmite (JCPDS, 00-076-1871, $\text{AlO}(\text{OH})$). As reported by other authors [62,63], the boehmite formation was a result of the reaction between $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and H_2O . The boehmite crystallite size was between 15 and 30 nm (Table 7); adding Ca decreased its crystallite size. The Ni crystallite size was between 6 and 20 nm (Table 7). An increase in the calcination temperature and adding Ca to the catalysts increased this size. The large Ni crystallite sizes of catalysts calcined at 675°C could be due to the high reduction temperature (700°C). The boehmite and Ni crystallite sizes were calculated using

the Scherrer equation for the main diffraction peak at $2\theta = 14.4^\circ$ and 44.5° , respectively. The main peak characteristic of NiAl_2O_4 at $2\theta = 37.0^\circ$ decreased with the increase in the calcination temperature and the addition of Ca, while the main peak for the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at $2\theta = 45.7^\circ$ also increased and could be related to the almost complete reduction of NiAl_2O_4 , according to the H_2 -TPR results.

In addition, it was observed that the Ni/AlCa (Ni/AlCa-500 and Ni/AlCa-675) catalysts had an additional peak corresponding to the CaCO_3 (JCPDS, 00-072-1937) phase after the APR of glycerol. The CaCO_3 was formed by the reaction between CaO and CO_2 [41] during the process.

The presence of SiO_2 (JCPDS, 00-046-1045) in the catalysts after use was due to the incomplete separation between the catalyst and the inert sand before the characterization analysis.

The morphology of the catalysts changed after their use, and the boehmite morphologies in their structure were more clearly seen. These boehmite morphologies (Figure S2) were observed as thick plates, elongated shapes, and platelet-like particles [47,64], where they were not dependent on the calcination temperature or the addition of Ca. Koichumanova et al. [20] reported the results of boehmite as a catalyst support, showing phase stability and remarkably stable activity and improving the rate of H_2 formation.

2.3. Results from Refined Crude Glycerol

Figure 9 displays the effect of the different catalysts when feeding refined crude glycerol during the APR reaction. The catalytic performance was not the same as when glycerol without impurities was used as the feed. When using refined crude glycerol, it was also observed that the Ni/AlCa-675 presented the best catalytic performance due to its high glycerol conversion and carbon yield to gases and liquids in comparison with the others. This means that adding Ca to the catalysts and increasing the calcination temperature favored the catalytic activity. Moreover, no influences were observed on the distribution of the carbon selectivity to liquid products as a function of the catalyst (Figure S3). The same trend was observed using pure glycerol.

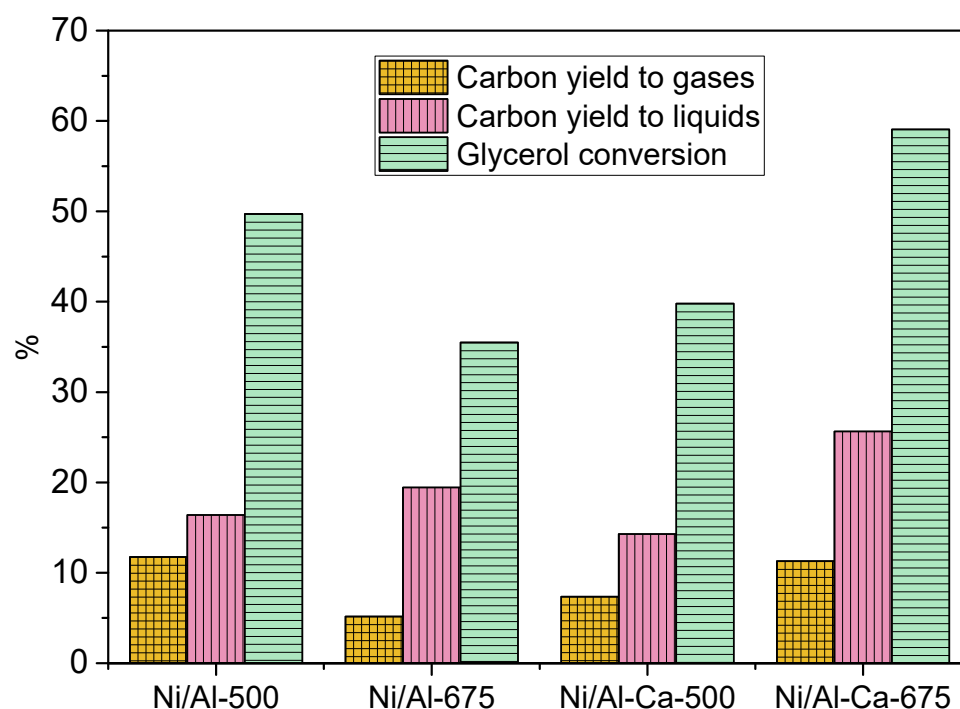


Figure 9. Catalytic performance using refined crude glycerol as feed.

The same trend in the composition of H₂ with the pure glycerol was observed when using refined crude glycerol (Table 8). The calcination temperature and the addition of Ca favored an increase in the hydrogen content in the product gas and the H₂/CO₂ ratio in the APR of refined crude glycerol. The catalysts showed an H₂/CO₂ ratio of around 0.39 to 0.88, indicating that some hydrogen was consumed in parallel reactions.

Table 8. Gas composition (vol%, N₂, and H₂O free) using refined crude glycerol as feed.

| Sample | H ₂ | Others ¹ | H ₂ /CO ₂ |
|-------------|----------------|---------------------|---------------------------------|
| Ni/Al-500 | 21.8 | 78.2 | 0.39 |
| Ni/Al-675 | 33.3 | 66.8 | 0.51 |
| Ni/AlCa-500 | 37.8 | 62.2 | 0.64 |
| Ni/AlCa-675 | 46.1 | 53.9 | 0.88 |

¹ Others: CO₂, CH₄, C₂H₆, and C₃H₈.

Furthermore, it was observed that adding Ca to the Ni/Al catalyst favored the hydrogen yield. The increase in the calcination temperature only benefitted the samples with Ca, the highest value being obtained with the Ni/AlCa-675 (Figure 10). Also, this was the catalyst with the highest catalytic activity.

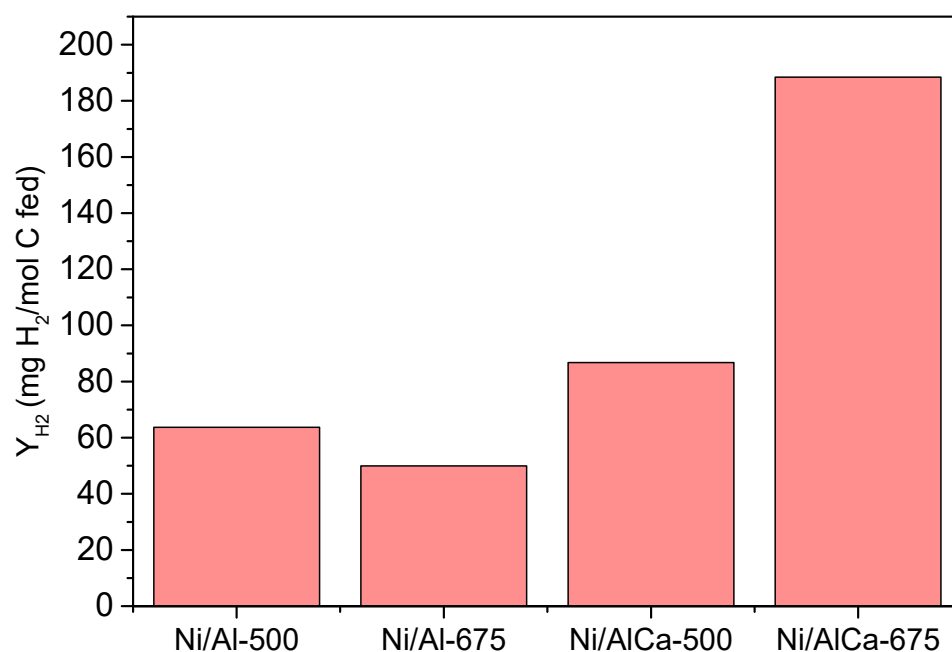


Figure 10. Hydrogen yield (Y_{H2}) of all the catalysts during the APR of glycerol using refined crude glycerol as feed.

Using refined crude glycerol as the feed, the production of H₂ follows the order Ni/AlCa-675 > Ni/AlCa-500 > Ni/Al-500 > Ni/Al-675. There is not a clear relationship between total basicity expressed as μmol CO₂/g cat and the yield of H₂. However, it is observed that the Ni/Al-675 catalyst showed the lowest H₂ yield, the lowest total basicity (73.56 μmol CO₂/g cat), and the lowest amount of relatively strong basic sites (14.6 μmol CO₂/g cat).

After their use, the specific surface area, pore volume, and diameter of the catalysts decreased, as shown in Table 9.

Table 9. Textural properties of the used catalysts using refined crude glycerol as feed.

| Sample | S_{BET}^1 (m^2/g) | v_p^2 (cm^3/g) | d_p^2 (nm) | D_{boehmite}^3 (nm) | D_{Ni}^3 (nm) |
|-------------|---|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------------|
| Ni/Al-500 | 235 | 0.108 | 3.0 | 23.0 | 6.7 |
| Ni/Al-675 | 176 | 0.128 | 3.3 | 24.3 | 19.5 |
| Ni/AlCa-500 | 216 | 0.132 | 3.1 | 15.0 | 14.5 |
| Ni/AlCa-675 | 154 | 0.152 | 4.2 | 39.6 | 19.1 |

¹ The BET method. ² The BJH adsorption method. ³ Boehmite and Ni crystallite sizes calculated from the Scherrer equation.

After use, all of the catalysts had phases corresponding to Ni, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , and boehmite in their structure, which was the same as when pure glycerol was used as the feed (see Figure 8B). In this case, the boehmite crystallite size was between 15 and 40 nm (Table 9). Adding Ca decreased the crystallite size only with the catalyst calcined at 500 °C. The Ni crystallite size was between 7 and 20 nm (Table 9), with the size increasing when the calcination temperature was increased and Ca was added, which was the same trend as that observed when using glycerol without impurities. The main peak characteristic of NiAl_2O_4 at $2\theta = 37.0^\circ$ decreased with the increase in the calcination temperature and the addition of Ca, while the main peak for the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at $2\theta = 45.7^\circ$ increased. The catalysts with Ca (Ni/AlCa-500 and Ni/AlCa-675) presented an additional peak corresponding to the CaCO_3 phase after the APR of refined crude glycerol.

The morphology of the catalysts also changed after their use. The boehmite morphology in their structure was clearer. There was a significant difference in the Ni/AlCa-675 catalyst, which showed boehmite morphology with larger sizes in concordance with the XRD results (Figure S4).

2.4. Overall: Effect of the Type of Glycerol

The S_{BET} of the catalysts after use showed a different behavior depending on the glycerol and the samples. For the Ni/Al catalysts, the S_{BET} decreased after the APR of both pure and refined crude glycerol. For the Ni/AlCa catalysts, the S_{BET} increased after the APR of pure glycerol, while the S_{BET} diminished during the APR of refined crude glycerol. Reynoso et al. [42] found that the S_{BET} value also depended on the type of feed used. It decreased in the APR of the by-product (=refined crude glycerol) and increased during the APR of acetic acid. No change was observed in the APR of methanol.

Regardless of the raw material, the catalysts presented the same structure (XRD results), and the stoichiometric H_2/CO_2 (range from 0.34 to 0.88) increased with an increase in the calcination temperature and addition of Ca. The H_2 yield did not decrease with the Ni/Al-500 and Ni/AlCa-675 catalysts, but the Ni/Al-675 and Ni/AlCa-500 showed the worst H_2 yield using refined crude glycerol. The combination of the presence of Ca and the high calcination temperature displayed promising results for the APR of refined crude glycerol. The acidity, basicity, and the metal content of the Al, Ni, and Ca are determinative for the catalytic performance of the catalysts.

Feeding both pure glycerol and refined crude glycerol into the reactor during APR over the catalysts with Ca enhanced the high H_2 yield, achieving 145 and 188 mg $\text{H}_2/\text{mol C}$ fed, respectively, with the Ni/AlCa-675 catalyst. This means that using refined crude glycerol during APR over a Ni/AlCa-675 catalyst is a promising result from the point of view of improving the economic viability of biodiesel production.

3. Experimental Section

3.1. Crude Glycerol and Purification Process

The crude glycerol used for this work was obtained in our laboratory from the transesterification of sunflower oil with methanol as an alcohol, utilizing KOH as alkaline catalyst (oil/alcohol = 1/6 molar ratio; a mass of catalyst = 1% oil mass), following the procedure to obtain biodiesel described by García et al. [4].

On the whole, the crude glycerol ($\text{pH} \approx 12$) was neutralized with concentrated acetic acid until a pH of around 6 was reached, followed by the evaporation and centrifugation/decantation methods until obtaining the purified glycerol (named “refined crude glycerol”). The excess of methanol was removed during the evaporation step using a rotary evaporator at 60 °C. It is a typical method in the industry to remove alcohol from both the biodiesel and the glycerol phase to use either a flash unit or an evaporator [65].

The most relevant physicochemical properties of the crude and refined crude glycerol are shown in Table 10, which shows the reduction in the amount of methanol after the purification process as well as an increase in the glycerol purity.

Table 10. Physicochemical properties of crude and refined crude glycerol.

| | Crude Glycerol | Refined Crude Glycerol |
|------------------------------|----------------|------------------------|
| Physical properties | | |
| pH | 11.87 ± 0.05 | 5.77 ± 0.15 |
| Density (g/cm ³) | 1.096 ± 0.000 | 1.265 ± 0.001 |
| LHV (MJ/kg) | 22.673 ± 0.006 | 16.604 ± 0.00 |
| Chemical composition | | |
| Glycerol (wt.%) | 61.69 ± 5.56 | 82.32 ± 4.34 |
| Methanol (wt.%) | 25.91 ± 4.86 | 1.17 ± 0.52 |
| Acetic acid (wt.%) | 0 | 3.15 ± 0.70 |
| Elemental analysis | | |
| C (%) | 31.19 ± 0.25 | 26.60 ± 0.40 |
| H (%) | 6.77 ± 0.15 | 6.24 ± 0.20 |
| O* (%) | 62.05 ± 0.39 | 67.16 ± 0.59 |

* Determined by difference.

3.2. Synthesis and Characterization of the Catalysts

The Ni/Al catalysts with 28 molar % of Ni (the molar ratio Ni/(Ni+Al)) were synthesized by the co-precipitation method, as reported in our previous work [47]. The Ni/AlCa catalysts were also prepared by the co-precipitation method, combining the procedure described in two studies [47,50], containing 28 molar % of Ni (the molar ratio Ni/(Ni+Al+Ca)) and a molar ratio of Ca/Al of 7.5%. Nickel nitrate [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Sigma-Aldrich, purity: 97.0%, St. Louis, MO, USA), aluminum nitrate [Al(NO₃)₃·9H₂O] (Fluka analytical, purity: 98.0%, St. Louis, MO, USA), and calcium nitrate [Ca(NO₃)₂·4H₂O] (Sigma-Aldrich, purity: 99.0%, St. Louis, MO, USA) were used as metal precursors, while ammonium hydroxide (NH₄OH) was employed as a precipitant. The mixture of nitrates was dissolved in milli-Q water and heated to 40 °C. Then, the NH₄OH was added slowly with continuous vigorous stirring until the pH reached 7.8, and a gel was obtained. Subsequently, the catalyst-hydrated precursor was dried overnight at 70 °C in an oven.

All the samples (Ni/Al and Ni/AlCa catalysts) were calcined at 500 and 675 °C (heating rate: 1 °C/min) for 3 h in a furnace and sieved to a mesh size of 160–315 µm.

The calcined and used catalysts were characterized by different techniques, including hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and N₂-physisorption. The procedure for each technique was described in our previous work [47]. The acidity and basicity of the reduced catalysts were analyzed by temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) and carbon dioxide (CO₂-TPD), respectively.

The test of the NH₃-TPD was analyzed in a Micromeritics AutoChem II 2920 instrument with a thermal conductivity detector (TCD) (Micromeritics, Norcross, GA, USA). The calcined samples were dried in an Ar stream at 120 °C for 1 h (heating rate 10 °C/min, total flow 50 mL/min) and then cooled at 45 °C. Prior to the analysis, the samples were activated in situ under a 10% H₂/Ar for 1 h (heating rate 10 °C/min, total flow 50 mL/min) until 600 °C (for catalysts calcined at 500 °C) and 700 °C (for samples calcined at 675 °C)

and then cooled at 100 °C with a He stream. The ammonia adsorption was carried out at 100 °C using a mixture of 5% NH₃/He with a flow rate of 50 mL/min for 1 h. After the adsorption, the samples were purged with flowing He at 100 °C for 1 h to remove the physisorbed ammonia. The desorption of the chemisorbed ammonia was measured by heating the catalysts to 770 °C at a rate of 10 °C/min (total flow 30 mL/min) [47].

The analysis of the CO₂-TPD was performed again in a Micromeritics AutoChem II 2920 instrument with a thermal conductivity detector (TCD) (Micromeritics, Norcross, Georgia, USA). First, the calcined samples were dried in an Ar stream at 120 °C for 1 h (heating rate 10 °C/min, total flow 50 mL/min) and then cooled at 45 °C. Before the analysis, the catalysts were activated in situ under a 10% H₂/Ar for 1 h (heating rate 10 °C/min, total flow 50 mL/min) until 600 °C (for catalysts calcined at 500 °C) and 700 °C (for samples calcined at 675 °C) and then cooled at 80 °C with an Ar stream. The CO₂ adsorption was carried out at 80 °C using a mixture of 5% CO₂/Ar for 1 h with a 50 mL/min flow rate. After the adsorption, the samples were purged with flowing Ar at 80 °C for 1 h to remove the physisorbed CO₂ and cooled at 45 °C with Ar. During the desorption analysis, the m/z = 44 signal was monitored in an Oministar GSD320 mass spectrometer. The temperature increased from 45 to 770 °C (heating rate of 10 °C/min, flow rate of 30 mL/min, Ar).

3.3. Catalytic Performance

The catalytic tests were performed in a small laboratory-scale continuous feeding unit designed and developed by PID (Process Integral Development Eng & Tech, Madrid, Spain), which mainly consisted of a stainless-steel fixed bed reactor (inner diameter = 9 mm) heated up with an electric furnace and a micrometric valve that regulates the pressure system. The figure of the experimental setup and more details can be found in our previous work [47]. The fixed bed is composed of a mixture of catalyst (2 g) and inert sand (5 g) with the same mesh size (160–315 µm) and is placed inside the tubular reactor between quartz wool supports. The catalysts were tested at 238 °C and 37 absolute bar for 3 h, using a solution of 5 wt.% of glycerol (pure or refined crude glycerol) with a liquid flow rate of 1 mL/min, obtaining gas and liquid products. Before the APR reaction, the samples were reduced in situ under 100 cm³ (STP)/min of H₂ for 1 h at 600 °C (catalysts calcined at 500 °C) or 700 °C (samples calcined at 675 °C), according to the H₂-TPR results. The exit gas mixture (H₂, CH₄, C₂H₆, CO₂, CO, C₃H₈, and N₂) was examined online employing an Agilent 490 Micro-GC equipped with Thermal Conductivity Detectors (TCD) (Santa Clara, CA, USA). The N₂ was used as an internal standard. The liquid products (acetol, acetic acid, 1,2-propanediol (1,2-PDO), ethanol (EtOH), ethylene glycol (EG), methanol (MeOH), and non-reacted glycerol) were analyzed offline with an Agilent 7820A GC equipped with a Flame Ionization Detector (FID) and an HP-FFAP Agilent 19091F-105 capillary column (Santa Clara, CA, USA). The total C fed was analyzed offline using Total Organic Carbon (TOC) equipment (Shimadzu, Kyoto, Japan) to determine the hydrogen yield expressed as mg H₂/mol C fed.

The catalytic performance was calculated using Equations (7)–(10) below.

The global glycerol conversion was calculated as follows:

$$\text{Glycerol conversion (\%)} = \frac{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}} - n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}}{n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (7)$$

where $n_{\text{glycerol}}^{\text{in}}$ and $n_{\text{glycerol}}^{\text{out}}$ are the moles of glycerol fed and the unreacted glycerol in the exit liquid, respectively.

The carbon yield to liquids and the carbon yield to gases were defined as follows:

$$\text{Carbon yield to liquids (\%)} = \frac{n_{\text{MeOH}} + 2n_{\text{EtOH}} + 2n_{\text{Acetic acid}} + 3n_{\text{Acetol}} + 3n_{1,2\text{-PDO}} + 2n_{\text{EG}}}{\text{Total C moles in the feedstock}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Carbon yield to gases (\%)} = \frac{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8}}{\text{Total C moles in the feedstock}} \times 100 \quad (9)$$

where n_i are the moles of the i product (i = each liquid or gas product).

The H_2 yield was calculated as follows:

$$\text{Hydrogen yield} \left(\frac{\text{mg } H_2}{\text{mol C fed}} \right) = \frac{n_{H_2} \times MW_{H_2} \times 1000}{\text{Total C moles in the feedstock}} \quad (10)$$

where n_{H_2} are the moles of H_2 and MW_{H_2} is the molecular weight of the H_2 (2 g/mol).

The total C moles in the feedstock were analyzed by the TOC analysis.

The carbon selectivity to liquid products was defined as the percentage ratio of carbon in a liquid product to the total carbon in all the liquid products analyzed where unreacted glycerol was not considered.

Due to errors in analyzing and collecting the samples, there is a slight difference between the glycerol conversion and the addition of the carbon yield to products (gas and liquid). As reported by other authors, an experiment with a carbon deficit below 15% was considered a reliable test [33,66]. The carbon deficit (using the pure glycerol as feed) was defined as follows:

$$\text{Carbon deficit} = \text{Glycerol conversion} - (\text{carbon yield to gases} + \text{carbon yield to liquids}) \quad (11)$$

4. Conclusions

Ni/Al and Ni/AlCa catalysts were prepared using the co-precipitation method, calcined at different temperatures (500 and 675 °C), and characterized by several techniques. Their performance in the APR of glycerol was analyzed at 238 °C and 37 absolute bar, using a solution of 5 wt.% of glycerol (with and without impurities) in milli-Q water.

The increase in the calcination temperature decreased the surface area, acidity, and basicity but increased the crystallinity of the fresh catalysts. After the APR reaction, the Ni crystallite size increased more for the samples calcined at a high calcination temperature (675 °C), probably due to the high activation temperature required (700 °C) that caused sintering. Moreover, the high calcination temperature positively influenced the H_2 yield using pure glycerol as feed, but only for the Ca-containing catalyst when using refined crude glycerol.

Adding Ca to the catalyst diminished the surface area and acidity but increased the basicity of the fresh samples. In addition, the proportion of NiO phases with low interaction with the support was increased. Regardless of the feedstock, the H_2 yield increased with the Ca-containing catalysts.

Depending on the raw material, the catalytic performance changed. The Ni/Al-675 and Ni/AlCa-500 catalysts produced a lower H_2 yield using refined crude glycerol than pure glycerol. A similar H_2 yield was obtained with the Ni/Al-500 catalyst irrespective of the feed type, while for the Ni/AlCa-675 catalyst, the highest H_2 yield was observed using refined crude glycerol.

Overall, the incorporation of Ca into the Ni/Al catalysts (Ni/AlCa) and the increase in the calcination temperature of the Ni/AlCa catalysts, regardless of the feedstock, favored the production of H_2 . The highest value H_2 yield (188 mg H_2 /mol C fed) was obtained during the APR of refined crude glycerol over the Ni/AlCa-675 catalyst. This means that using refined crude glycerol during the APR over the Ni/AlCa-675 catalyst is a promising route towards improving the economic viability of biodiesel production.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28186695/s1>, Figure S1: Carbon selectivity to liquid products of the catalysts during APR of pure glycerol; Figure S2: FESEM images of the used catalysts using pure glycerol as feed; Figure S3: Carbon selectivity to liquid products of the catalysts during APR of refined crude glycerol; Figure S4: FESEM images of the used catalysts using refined crude glycerol as feed.

Author Contributions: Conceptualization, L.G. and M.O.; methodology, R.R.; software, R.R.; validation, R.R. and E.A.; formal analysis, R.R. and J.R.; investigation, R.R. and E.A.; writing—original draft preparation, R.R.; writing—review and editing, R.R., L.G., J.R., M.O. and J.A.; visualization, R.R.; supervision, L.G. and M.O.; project administration, L.G. and J.R.; funding acquisition, L.G., J.R. and J.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2020-114985RB-I00 project) and co-funded by the Aragón Government (Research Group Ref. T22_23R).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Most of data are available in this manuscript. More specific data can be requested to the authors.

Acknowledgments: The authors would like to acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI of the Universidad de Zaragoza.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Prokaew, A.; Smith, S.M.; Luengnaruemitchai, A.; Kandiah, M.; Boonyuen, S. Biodiesel production from waste cooking oil using a new heterogeneous catalyst SrO doped CaO nanoparticles. *J. Met. Mater. Miner.* **2022**, *32*, 79–85. [[CrossRef](#)]
2. Wu, K.; Dou, B.; Zhang, H.; Liu, D.; Chen, H.; Xu, Y. Effect of impurities of CH₃OH, CH₃COOH, and KOH on aqueous phase reforming of glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ catalyst. *J. Energy Inst.* **2021**, *99*, 198–208. [[CrossRef](#)]
3. Mohamed, E.A.; Betiha, M.A.; Negm, N.A. Insight into the Recent Advances in Sustainable Biodiesel Production by Catalytic Conversion of Vegetable Oils: Current Trends, Challenges, and Prospects. *Energy Fuels* **2023**, *37*, 2631–2647. [[CrossRef](#)]
4. García, M.; Botella, L.; Gil-Lalaguna, N.; Arauzo, J.; Gonzalo, A.; Sánchez, J.L. Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions of bio-oil. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *156*, 407–414. [[CrossRef](#)]
5. Seretis, A.; Tsiakaras, P. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO₂-Al₂O₃ supported nickel catalyst. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *142*, 135–146. [[CrossRef](#)]
6. Liu, S.; Tamura, M.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Hydrogenolysis of glycerol with in-situ produced H₂ by aqueous-phase reforming of glycerol using Pt-modified Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst. *Catal. Today* **2018**, *303*, 106–116. [[CrossRef](#)]
7. Reynoso, A.; Ayastuy, J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M. Aqueous-phase reforming of glycerol over Pt-Co catalyst: Effect of process variables. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 107402. [[CrossRef](#)]
8. Seretis, A.; Tsiakaras, P. Crude bio-glycerol aqueous phase reforming and hydrogenolysis over commercial SiO₂-Al₂O₃ nickel catalyst. *Renew. Energy* **2016**, *97*, 373–379. [[CrossRef](#)]
9. Fasolini, A.; Cespi, D.; Tabanelli, T.; Cucciniello, R.; Cavani, F. Hydrogen from Renewables: A Case Study of Glycerol Reforming. *Catalysts* **2019**, *9*, 722. [[CrossRef](#)]
10. Authayanun, S.; Arpornwichanop, A.; Paengjuntuek, W.; Assabumrungrat, S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 6617–6623. [[CrossRef](#)]
11. Yu, J.F.; Ge, Q.J.; Fang, W.; Xu, H.Y. Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/gamma-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A-Gen.* **2011**, *395*, 114–119. [[CrossRef](#)]
12. Jimmy, U.; Mohamedali, M.; Ibrahim, H. Thermodynamic Analysis of Autothermal Reforming of Synthetic Crude Glycerol (SCG) for Hydrogen Production. *ChemEngineering* **2017**, *1*, 4. [[CrossRef](#)]
13. Sabokmalek, S.; Alavi, S.M.; Rezaei, M.; Akbari, E. Hydrogen Production by Glycerol Steam Reforming on the Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts: The Study of Synergistic Effect Between CaO and Al₂O₃. *Catal. Lett.* **2023**, 1–14. [[CrossRef](#)]
14. Dahdah, E.; Estephane, J.; Gennequin, C.; Aboukais, A.; Aouad, S.; Abi-Aad, E. Effect of La promotion on Ni/Mg-Al hydrotalcite derived catalysts for glycerol steam reforming. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104228. [[CrossRef](#)]
15. Cortright, R.; Davda, R.; Dumesic, J. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* **2002**, *418*, 964–967. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Guo, Y.; Azmat, M.; Liu, X.; Wang, Y.; Lu, G. Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR. *Appl. Energy* **2012**, *92*, 218–223. [[CrossRef](#)]
17. Morales-Marin, A.; Ayastuy, J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M. Biohydrogen production by glycerol Aqueous-Phase Reforming: Effect of promoters (Ce or Mg) in the NiAl₂O₄ spinel-derived catalysts. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 106433. [[CrossRef](#)]
18. Morales-Marin, A.; Ayastuy, J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M.; Environm, C.T. Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. *Appl. Catal. B-Environ.* **2019**, *244*, 931–945. [[CrossRef](#)]

19. El Doukkali, M.; Iriondo, A.; Cambra, J.; Gandarias, I.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F.; Arias, P. Deactivation study of the Pt and/or Ni-based gamma-Al₂O₃ catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for H₂ production. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, *472*, 80–91. [[CrossRef](#)]
20. Koichumanova, K.; Vikla, A.K.K.; De Vlieger, D.J.M.; Seshan, K.; Mojet, B.L.; Lefferts, L. Towards Stable Catalysts for Aqueous Phase Conversion of Ethylene Glycol for Renewable Hydrogen. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1717–1723. [[CrossRef](#)]
21. Inns, D.R.; Pei, X.; Irving, D.J.M.; Kondrat, S.A. The influence of phase purity on the stability of Pt/LaAlO₃ catalysts in the aqueous phase reforming of glycerol. *Mater. Today Chem.* **2022**, *26*, 101230. [[CrossRef](#)]
22. Larimi, A.; Kazemeini, M.; Khorasheh, F. Highly selective doped Pt-MgO nano-sheets for renewable hydrogen production from APR of glycerol. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 17390–17398. [[CrossRef](#)]
23. Seretis, A.; Tsiakaras, P. Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst. *Renew. Energy* **2016**, *85*, 1116–1126. [[CrossRef](#)]
24. Barbelli, M.L.; Pompeo, F.; Santori, G.F.; Nichio, N.N. Pt catalyst supported on alpha-Al₂O₃ modified with CeO₂ and ZrO₂ for aqueous-phase-reforming of glycerol. *Catal. Today* **2013**, *213*, 58–64. [[CrossRef](#)]
25. Reynoso, A.J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M.A.; Ayastuy, J.L. Highly stable Pt/CoAl₂O₄ catalysts in Aqueous-Phase Reforming of glycerol. *Catal. Today* **2021**, *367*, 278–289. [[CrossRef](#)]
26. Menezes, A.O.; Rodrigues, M.T.; Zimmaro, A.; Borges, L.E.P.; Fraga, M.A. Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides. *Renew. Energy* **2011**, *36*, 595–599. [[CrossRef](#)]
27. Bastan, F.; Kazemeini, M. Renewable hydrogen production by aqueous-phase reforming of Glycerol using Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst: Effect of the Ni loading. *Biomass Convers. Biorefinery* **2023**, *13*, 237–246. [[CrossRef](#)]
28. Lee, H.-J.; Shin, G.S.; Kim, Y.-C. Characterization of supported Ni catalysts for aqueous-phase reforming of glycerol. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32*, 1267–1272. [[CrossRef](#)]
29. Cho, S.H.; Moon, D.J. Aqueous Phase Reforming of Glycerol Over Ni-Based Catalysts for Hydrogen Production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 7311–7314. [[CrossRef](#)]
30. Cheng, W.; Wang, Y.S.; Chen, M.Q.; Liang, D.F.; Li, C.; Yang, Z.L.; Wang, J. Hydrogen production from aqueous phase reforming of glycerol over attapulgite-supported nickel catalysts: Effect of acid/base treatment and Fe additive. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 7082–7099. [[CrossRef](#)]
31. Wu, K.; Dou, B.; Zhang, H.; Liu, D.; Chen, H.; Xu, Y. Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ for renewable hydrogen production. *Fuel* **2022**, *308*, 122014. [[CrossRef](#)]
32. Guo, Y.; Liu, X.H.; Azmat, M.U.; Xu, W.J.; Ren, J.W.; Wang, Y.Q.; Lu, G.Z. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-B catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 227–234. [[CrossRef](#)]
33. Garcia, L.; Valiente, A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; Arauzo, J. Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 20392–20407. [[CrossRef](#)]
34. Remon, J.; Gimenez, J.; Valiente, A.; Garcia, L.; Arauzo, J. Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *110*, 90–112. [[CrossRef](#)]
35. Charisiou, N.D.; Siakavelas, G.; Papageridis, K.N.; Baklavariadis, A.; Tzounis, L.; Polychronopoulou, K.; Goula, M.A. Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over nickel supported on alumina and lanthana-alumina catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13039–13060. [[CrossRef](#)]
36. Charisiou, N.D.; Siakavelas, G.; Tzounis, L.; Dou, B.; Sebastian, V.; Hinder, S.J.; Baker, M.A.; Polychronopoulou, K.; Goula, M.A. Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 10442–10460. [[CrossRef](#)]
37. Silva, J.M.; Ribeiro, L.S.; Orfao, J.J.M.; Soria, M.A.; Madeira, L.M. Low temperature glycerol steam reforming over a Rh-based catalyst combined with oxidative regeneration. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 2461–2473. [[CrossRef](#)]
38. Macedo, M.S.; Kraveva, E.; Ehrich, H.; Soria, M.A.; Madeira, L.M. Hydrogen production from glycerol steam reforming over Co-based catalysts supported on La₂O₃, AlZnO_x and AlLaO_x. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 33239–33258. [[CrossRef](#)]
39. Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Dumesic, J.A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. *J. Catal.* **2004**, *222*, 180–191. [[CrossRef](#)]
40. Iriondo, A.; Cambra, J.F.; Barrio, V.L.; Guemez, M.B.; Arias, P.L.; Sanchez-Sanchez, M.C.; Navarro, R.M.; Fierro, J.L.G. Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, *106*, 83–93. [[CrossRef](#)]
41. Wang, Q.; Xie, W.; Jia, X.Y.; Chen, B.Q.; An, S.; Xie, X.Y.; Huang, L.H. Ca-Al layered double hydroxides-derived Ni-based catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of acetic acid. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 20007–20016. [[CrossRef](#)]
42. Reynoso, A.; Ayastuy, J.; Iriarte-Velasco, U.; Gutierrez-Ortiz, M. Bio-hydrogen and valuable chemicals from industrial waste glycerol via catalytic aqueous-phase transformation. *Fuel Process. Technol.* **2023**, *242*, 107634. [[CrossRef](#)]
43. Boga, D.A.; Liu, F.; Bruijninx, P.C.A.; Weckhuysen, B.M. Aqueous-phase reforming of crude glycerol: Effect of impurities on hydrogen production. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 134–143. [[CrossRef](#)]
44. Lehnert, K.; Claus, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2543–2546. [[CrossRef](#)]
45. Remon, J.; Jarauta-Cordoba, C.; Garcia, L.; Arauzo, J. Effect of acid (CH₃COOH, H₂SO₄ and H₃PO₄) and basic (KOH and NaOH) impurities on glycerol valorisation by aqueous phase reforming. *Appl. Catal. B-Environ.* **2017**, *219*, 362–371. [[CrossRef](#)]

46. Remon, J.; Ruiz, J.; Oliva, M.; Garcia, L.; Arauzo, J. Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol. *Chem. Eng. J.* **2016**, *299*, 431–448. [[CrossRef](#)]
47. Raso, R.; Garcia, L.; Ruiz, J.; Oliva, M.; Arauzo, J. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition. *Appl. Catal. B-Environ.* **2021**, *283*, 119598. [[CrossRef](#)]
48. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]
49. Jing, J.-Y.; Wang, S.-D.; Zhang, X.-W.; Li, Q.; Li, W.-Y. Influence of Ca/Al molar ratio on structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst. *J. Fuel Chem. Technol.* **2017**, *45*, 956–962. [[CrossRef](#)]
50. Medrano, J.; Oliva, M.; Ruiz, J.; Garcia, L.; Arauzo, J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85*, 214–225. [[CrossRef](#)]
51. Quincoces, C.E.; Dicundo, S.; Alvarez, A.M.; Gonzalez, M.G. Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane. *Mater. Lett.* **2001**, *50*, 21–27. [[CrossRef](#)]
52. Raso, R.; Lete, A.; Garcia, L.; Ruiz, J.; Oliva, M.; Arauzo, J. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol with in situ generated hydrogen over Ni/Al₃Fe₁ catalyst: Effect of the calcination temperature. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 5483–5495. [[CrossRef](#)]
53. Meng, F.; Zhong, P.; Li, Z.; Cui, X.; Zheng, H. Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation. *J. Chem.* **2014**, *2014*, 534842. [[CrossRef](#)]
54. Elias, K.; Lucredio, A.; Assaf, E. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4407–4417. [[CrossRef](#)]
55. Dias, J.; Assaf, J. Influence of calcium content in Ni/CaO/gamma-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. *Catal. Today* **2003**, *85*, 59–68. [[CrossRef](#)]
56. Cai, F.; Pan, D.; Ibrahim, J.; Zhang, J.; Xiao, G. Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor. *Appl. Catal. A-Gen.* **2018**, *564*, 172–182. [[CrossRef](#)]
57. Chimentao, R.; Miranda, B.; Ruiz, D.; Gispert-Guirado, F.; Medina, F.; Llorca, J.; Santos, J. Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis. *J. Energy Chem.* **2020**, *42*, 185–194. [[CrossRef](#)]
58. García-Bordejé, E.; Dongil, A.B.; Conesa, J.M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Promotion of Ru or Ni on Alumina Catalysts with a Basic Metal for CO₂ Hydrogenation: Effect of the Type of Metal (Na, K, Ba). *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1052. [[CrossRef](#)]
59. Boukha, Z.; Jimenez-Gonzalez, C.; Gil-Calvo, M.; de Rivas, B.; Gonzalez-Velasco, J.R.; Gutierrez-Ortiz, J.I.; Lopez-Fonseca, R. MgO/NiAl₂O₄ as a new formulation of reforming catalysts: Tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane. *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *199*, 372–383. [[CrossRef](#)]
60. Goma, D.; Delgado, J.J.; Lefferts, L.; Faria, J.; Calvino, J.J.; Cauqui, M.Á. Catalytic Performance of Ni/CeO₂/X-ZrO₂ (X = Ca, Y) Catalysts in the Aqueous-Phase Reforming of Methanol. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1582. [[CrossRef](#)]
61. Barzegari, F.; Kazemeini, M.; Rezaei, M.; Farhadi, F.; Keshavarz, A. Syngas production through CO₂ reforming of propane over highly active and stable mesoporous NiO-MgO-SiO₂ catalysts: Effect of calcination temperature. *Fuel* **2022**, *322*, 124211. [[CrossRef](#)]
62. Raso, R.; Garcia, L.; Ruiz, J.; Oliva, M.; Arauzo, J. Study of Ni/Al-Fe Catalyst Stability in the Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol. *Catalysts* **2020**, *10*, 1482. [[CrossRef](#)]
63. El Doukkali, M.; Iriondo, A.; Miletic, N.; Cambra, J.; Arias, P. Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing gamma-Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 23617–23630. [[CrossRef](#)]
64. Denigres, R.; Rocha, G.; Montes, C.; Vieira-Coelho, A. Synthesis and Characterization of Boehmites Obtained from Gibbsite in Presence of Different Environments. *Mater. Res.-Ibero-Am. J. Mater.* **2016**, *19*, 659–668. [[CrossRef](#)]
65. Ardi, M.S.; Aroua, M.K.; Hashim, N.A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 1164–1173. [[CrossRef](#)]
66. Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catal. Today* **2010**, *156*, 31–37. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts

Raquel Raso, Eduardo Abad, Lucía García *, Joaquín Ruiz, Miriam Oliva and Jesús Arauzo

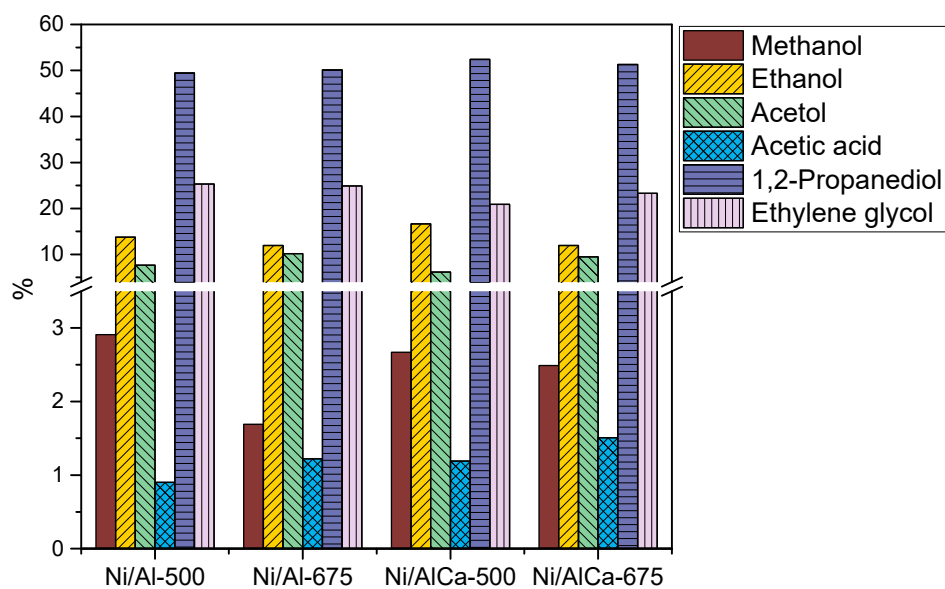


Figure S1. Carbon selectivity to liquid products of the catalysts during APR of pure glycerol.

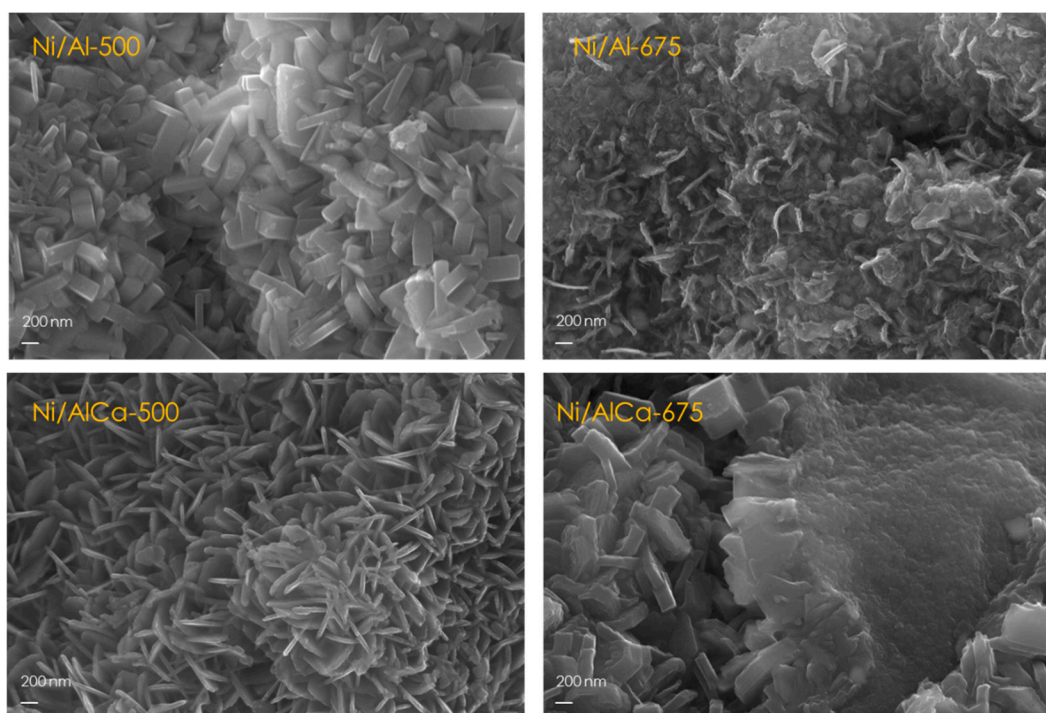


Figure S2. FESEM images of the used catalysts using pure glycerol as feed.

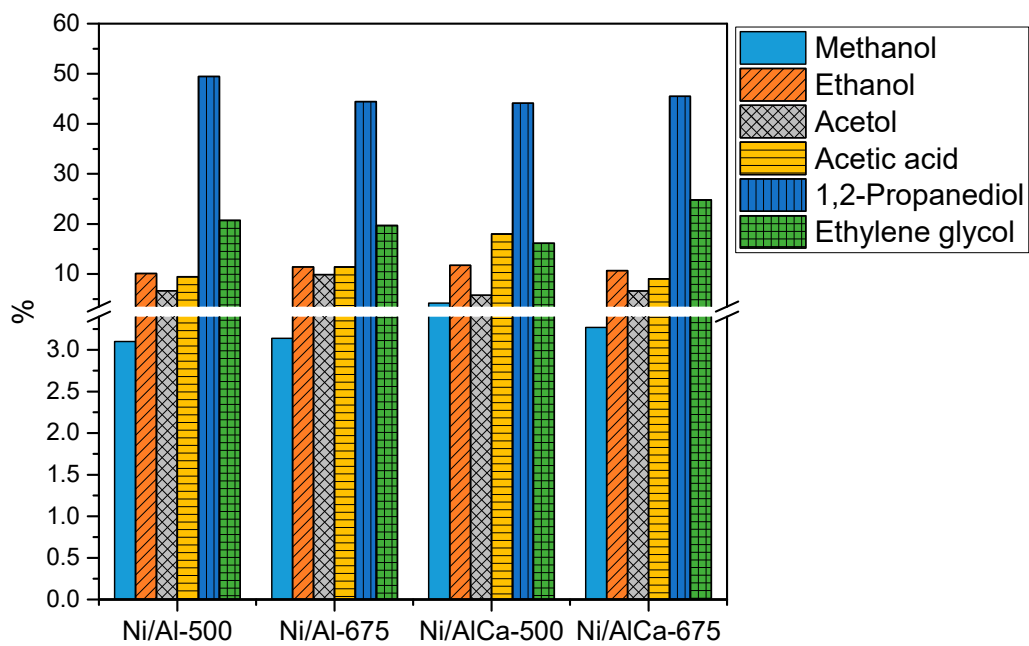


Figure S3. Carbon selectivity to liquid products of the catalysts during APR of refined crude glycerol.

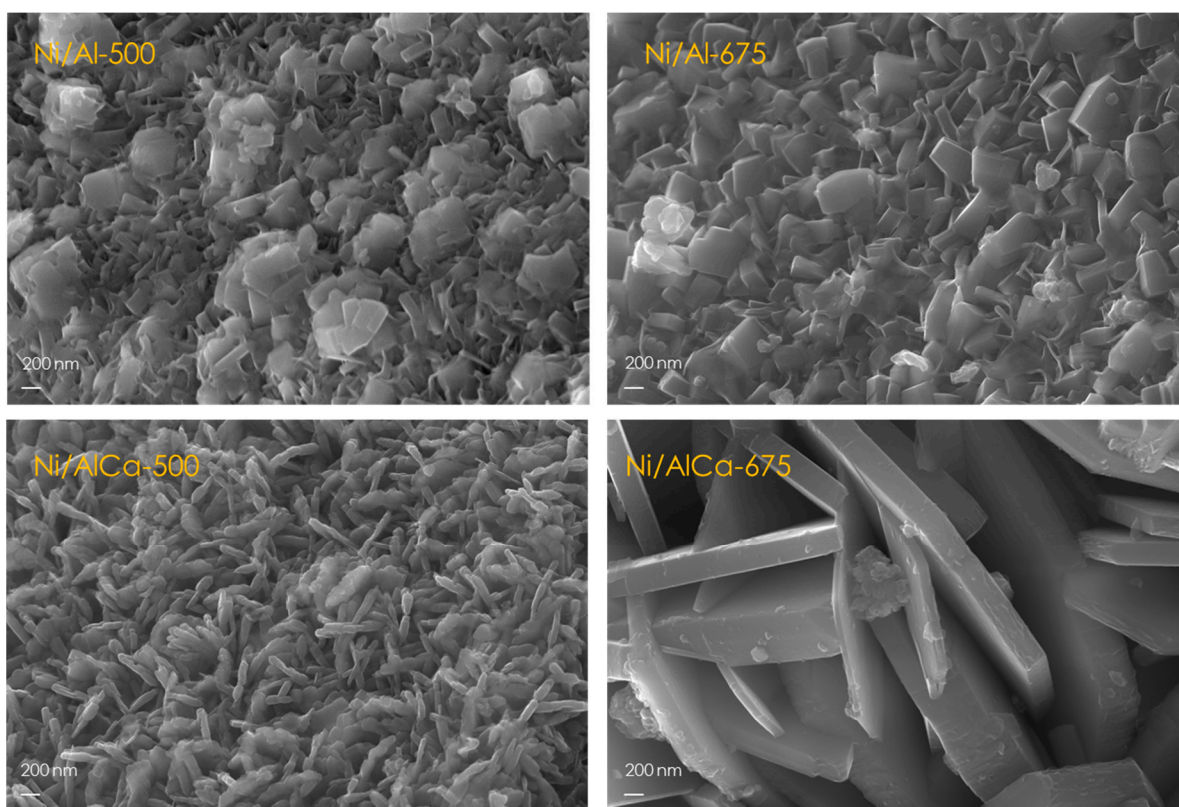


Figure S4. FESEM images of the used catalysts using refined crude glycerol as feed.